Beiträge zur Chemie des Perfluormethylmercaptophosphoryldichlorids und Perfluormethylmercapto-thiophosphoryldichlorids

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften der Abteilung
für Chemie an der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Wolfgang Kortmann
aus Witten

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0024

Beiträge zur Chemie des Perfluormethylmercaptophosphoryldichlorids und Perfluormethylmercapto-thiophosphoryldichlorids

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Wolfgang Kortmann

aus Witten

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Professor Dr. mult. A. Haas

Korreferent: Professor Dr. K. Wieghardt

Tag der mündlichen Prüfung: 6.Mai 1982

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1979 bis Dezember 1981 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas

danke ich herzlich für seine wertvollen Anregungen und die ständige Unterstützung meiner Arbeit.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern und Angestellten des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum für zahlreiche freundliche Hilfeleistungen.

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung	1
B.	Aufgabenstellung	6
C.	Theoretischer Teil	9
C.1.	Grundlegende Betrachtungen	9
C.1.1.	Trifluormethylmercaptophosphoryldichlorid $CF_3SP(O)Cl_2$ (TPD)	9
C.1.1.1.	Makrochemische Eigenschaften	9
C.1.1.2.	Physikalische Daten	10
C.1.1.3.	Darstellung	13
C.1.2.1.	Michaelis-Arbuzov-Umlagerung	15
C.1.2.2.	Michaelis-Arbuzov-Umlagerung mit Schwefelanaloga	17
C.1.3.	Substitutionsreaktionen	19
C.1.3.1.	Grundlagen	19
C.1.3.2.	Einteilung von Substitutionsreaktionen	21
C.1.3.3.	Intimate Mechanismus	23
C.2.	Ergebnisse und Folgerungen	27
C.2.0.	Reaktionen mit $CF_3SP(O)Cl_2$	27
C.2.1.	Hydrolyse	27
C.2.1.1.	Vollständige Hydrolyse	28
C.2.1.2.	Alkalische Hydrolyse	31
C.2.1.3.	Stöchiometrische Hydrolyse	33
C.2.2.	Alkoholyse	38
C.2.2.1.	Reaktion mit CH_3OH (Überschuß)	38
C.2.2.2.	Stöchiometrische Reaktion mit CH_3OH	39

C.2.2.3. Reaktion mit C_2H_5OH 41
C.2.2.3.1. NMR-spektroskopischer Vergleich 46
C.2.2.4. Reaktionen mit R-OH
(R = n-, iso-C_3H_7, n-C_4H_9) 49
C.2.2.5. Vergleichende Betrachtung der Alkoholyse..50
C.2.2.6. Reaktionen mit Ar-OH 57
C.2.3. Ammonolyse 59
C.2.4. Aminolyse 62
C.2.5. Reaktionen mit Stickstoffbasen ohne
stickstoffgebundenes Proton 63
C.2.6. Reaktionen mit Säuren 64
C.2.6.1. Reaktion mit HCl 65
C.2.6.2. Reaktion mit CH_3COOH 66
C.2.6.3. Reaktion mit H_2SO_4 69
C.2.7. Reaktion mit $CH_3C(O)CH_3$ 70
C.2.8. Reaktionen mit trifluormethylmercapto-
substituierten Verbindungen 71
C.2.8.1. Reaktionen mit TTP und TTP-Ag 73
C.2.8.2. Reaktionen mit $(CF_3S)_{3-n}NH_n$ (n = 0-2) 74
C.2.8.2.1. Reaktion mit $(CF_3S)_3N$ 75
C.2.8.2.2. Reaktion mit $(CF_3S)_2NH$ 76
C.2.8.2.3. Reaktion mit CF_3SNH_2 76
C.2.9. Reaktionen mit MX_3 und $M'X_5$
(M = Al, B; M' = Sb) 80
C.2.9.1. Reaktionen mit BCl_3 und $SbCl_5$ 80
C.2.9.2. Reaktion mit $AlCl_3$ 81
C.2.10. Reaktion mit Ag_2O 82

C.3. Darstellung von Trifluormethylmercaptothiophosphoryldichlorid $CF_3SP(S)Cl_2$ (TTD).....83
C.3.1. Michaelis-Arbuzov-Umlagerung mit CF_3SPCl_2 84
C.3.2. Michaelis-Arbuzov-Umlagerung mit CH_3SPCl_2 85
C.3.3. Nucleophile Substitution durch $Hg(SCF_3)_2$...87
C.3.4. Sauerstoff/Schwefelaustausch mit P_4S_{10} und B_2S_3 87
C.3.5. Reaktion mit $P(S)Cl_3$ 88
C.4. Reaktionen mit $CF_3SP(S)Cl_2$ 92
C.4.1. Hydrolyse 93
C.4.2. Alkoholyse 95
C.4.2.1. Reaktion mit C_2H_5OH 99
C.5. Vergleichende Übersicht zwischen $CF_3SP(O)Cl_2$ und $CF_3SP(S)Cl_2$ 99
C.6. Darstellung von $CF_3SeP(S)Cl_2$ 102
C.7. NMR-spektroskopischer Vergleich von $CF_3SP(X)Cl_2$ und $CF_3SeP(X)Cl_2$ (X = O,S)....104
D. Spektroskopischer Teil 108
D.1. Infrarotspektren 108
D.1.1. Zuordnung der Perfluormethylmercapto-Schwingungsbanden 109
D.1.2. Zuordnung der Phosphoryl-Schwingungsbanden 110
D.2. Kernresonanzspektren 113
D.2.1. Diskussion der ^{19}F-NMR-Spektren 113

D.2.2. Diskussion der ^{31}P-NMR-Spektren 114
D.2.3. NMR-Übersicht 115
D.3. Massenspektren 119
E. Experimenteller Teil 124
E.1. Allgemeines 124
E.2. Analysenmethoden 124
E.3. Ausgangsverbindungen 128
E.4. Beschreibung der Versuche 133
F. Zusammenfassung 158
G. Literaturverzeichnis 164

A. Einleitung

Die Chemie der perfluormethylmercapto-substituierten Phosphorverbindungen ist ein Arbeitsgebiet, das unter dem übergeordneten Begriff der Perfluorhalogenorganoelementchemie eingeordnet werden kann. Das charakteristische Molekülfragment dieser Verbindungsklasse ist eine CF_3S-P-Gruppierung.

Vergleicht man die formal analogen perfluormethylmercapto-substituierten Stickstoffverbindungen (CF_3S-N) oder die perfluormethyl-substituierten Phosphorverbindungen (CF_3-P) mit den Perfluormethylmercapto-Phosphoranaloga, so fällt auf, daß die beiden erstgenannten Verbindungsklassen intensiv untersucht worden sind [1;2]. Über die CF_3S-P-Verbindungen liegen dagegen nur wenige Arbeiten vor.

Als Begründer der Perfluormethylmercapto-Phosphorchemie müssen Emeléus und Mitarbeiter angesehen werden. Im Jahre 1960 gelang es ihnen di- und trisubstituierte CF_3S-Phosphane herzustellen. [3]
(Der Übersichtlichkeit halber wird in der Einleitung bei den Reaktionsgleichungen nur das gewünschte Hauptprodukt angegeben.)

(1) $2\ CF_3SCl + PH_3 \longrightarrow (CF_3S)_2PH + 2\ HCl$

(2) $3\ CF_3SCl + PH_3 \longrightarrow (CF_3S)_3P + 3\ HCl$

Das monosubstituierte Phosphan ist unbekannt.

Setzt man Phosphortrichlorid mit Bis(trifluormethylmercapto)-Quecksilber um, so gelingt die Synthese von CF_3S-substituierten Chlorphosphanen.[4]

(3) $PCl_3 + Hg(SCF_3)_2 \longrightarrow CF_3SPCl_2 + CF_3SHgCl$

(4) $PCl_3 + 2\ Hg(SCF_3)_2 \longrightarrow (CF_3S)_2PCl + 2\ CF_3SHgCl$

Durch formalen Ersatz des Chlors durch Trifluormethyl-Gruppen gelangt man zu folgenden Verbindungen: [5;6]

(5) $Hg(SCF_3)_2 + (CF_3)_2PJ \longrightarrow CF_3SP(CF_3)_2 + CF_3SHgJ$

(6) $(CF_3P)_4 + CF_3SSCF_3 \longrightarrow (CF_3S)_2PCF_3$

Ersetzt man im Trifluormethylmercaptodichlorphosphan (Gl. 3) die Chloratome durch Fluor, so erhält man das entsprechende Difluorphosphan. Synthetisiert wird die Verbindung durch folgende Umsetzung: [7]

(7) $PF_2Br + 2\ (CF_3S)_2Hg \longrightarrow CF_3SPF_2 + CF_3SHgBr$

Neben den Phosphanderivaten sind auch Vertreter der Phosphoryl- $CF_3SP(O)$ und Thiophosphorylderivate $CF_3SP(S)$ bekannt. Sie lassen sich im Falle des Trifluormethylmercaptodifluorphosphans CF_3SPF_2 durch Oxidation mit Sauerstoff [7] und im Falle des Tris(trifluormethylmercapto)phosphans $(CF_3S)_3P$ durch Oxidation mit N_2O_4 [8] darstellen.

(8) $CF_3SPF_2 + O_2 \longrightarrow CF_3SP(O)F_2$

(9) $(CF_3S)_3P + N_2O_4 \longrightarrow (CF_3S)_3PO$

Setzt man das in Gleichung 9 gebildete Phosphanoxid mit P_2S_5 um, so erhält man die entsprechende Thioverbindung. [8]

(1o) $(CF_3S)_3PO + P_2S_5 \longrightarrow (CF_3S)_3PS$

Nicht nur in solch relativ einfachen Molekülen ist eine CF_3S-P-Gruppierung stabil. Es konnten auch CF_3S-substituierte Phosphorsäurederivate hergestellt werden.
Die erste Synthese gelang wiederum Emeléus et al. im Jahre 197o. [9] Bei der Reaktion von Trimethylphosphit mit Trifluormethylsulfenylchlorid entsteht der Diester der CF_3S-substituierten Phosphorsäure.

(11) $CF_3SCl + P(OCH_3)_3 \longrightarrow CF_3SP(O)(OCH_3)_2$

Der Reaktionsmechanismus läßt sich durch eine Michaelis-Arbuzov-Umlagerung erklären (s. C.1.2.1.).

In der Reihe der Perfluormethylmercaptohalogenphosphane waren immer noch große Lücken vorhanden, die erst im Jahre 1978, fast zwanzig Jahre nach ihrer Erstsynthese, geschlossen werden konnten.[10]
Durch die Reaktion von CF_3SPCl_2 bzw. $(CF_3S)_2PCl$ mit Phosphorhalogeniden PX_3 (X = Br, J) konnten die durch Halogen/Halogenaustausch entstandenen neuen substituierten Phosphorhalogenide (z.B. CF_3SPBr_2, $CF_3SPBrCl$ und $(CF_3S)_2PBr$, $(CF_3S)_2PJ$) spektroskopisch nachgewiesen werden. Es gelang ebenfalls, einige der fehlenden Glieder der Phosphoryl-Verbindungsklasse (z.B. $CF_3SP(O)Cl_2$, $CF_3SP(O)ClBr$) zu synthetisieren. [11]

In der jüngsten Arbeit wurde die von Emeléus eingeführte Synthese von CF_3S-Derivaten eines Phosphorsäureesters wieder aufgegriffen. So gelang 1981 die Darstellung folgender Verbindungen: [12]

$R(CH_3O)P(O)SCF_3$ mit R = CH_3O, $N(C_2H_5)_2$

$(C_2H_5O)_2P(O)SCF_3$

Von allen bekannten Verbindungen, besonders von denen, die vor 1970 synthetisiert worden sind, sind relativ wenige physikalische Daten bekannt. Sie erlauben zwar eine Charakterisierung der Substanzen, lassen aber keine Rückschlüsse auf räumliche Anordnung und Bindungslängen innerhalb der Moleküle zu.

Durch diese Tatsache wird eine allgemeine Eigenschaft dieser Verbindungsklasse dokumentiert. Fast sämtliche Mitglieder sind bei Raumtemperatur stabil, aber schon durch kleinste Verunreinigungen oder durch geringste Spuren von Wasser werden sie zersetzt. Ein weiterer Tatbestand, der eine präparative Trennung recht schwierig, manchmal unmöglich macht, ist neben der Instabilität bei erhöhter Temperatur die chemische und physikalische Ähnlichkeit der Substanzen.

So ist es bis jetzt zum Beispiel noch nicht gelungen, ein Reaktionsgemisch, das aus $CF_3SP(O)Cl_2$, $CF_3SP(O)BrCl$ und $CF_3SP(O)Br_2$ besteht, präparativ zu trennen. [10]

B. Aufgabenstellung

Die von Haas und Winkler durchgeführten Arbeiten [10;11] erweitern das Spektrum der Perfluormethylmercapto-phosphoryldichloride und -chlorphosphane um einige wichtige Vertreter dieser Verbindungsklasse.
Ein grundlegender Syntheseweg ist die Einführung der CF_3S-Gruppe mit Hilfe des entsprechenden Sulfenylchlorides CF_3SCl.

Wie schon aus früheren Arbeiten [3-9] hervorgeht, scheint dies die einzige Möglichkeit zu sein, CF_3S-P-Bindungen zu synthetisieren. In allen Arbeiten geht man von vorgebildeten CF_3S-Gruppierungen aus, die entweder als CF_3SCl, $(CF_3S)_2Hg$ oder CF_3SSCF_3 eingesetzt werden.
Es ist keine Arbeit bekannt, bei der eine PS-Doppelbindung und eine CF_3-Gruppe die gewünschte CF_3S-P-Bindung ergeben.

Die präparative Synthese mit CF_3SCl verläuft über eine Arbuzov-Umlagerung [13;14], bei der Alkyl-bzw. Arylsulfenylchloride mit Alkoxy- bzw. Aroxyphosphordihalogeniden [15-27] folgendermaßen reagieren:

(1) $RSCl + R'OPX_2 \longrightarrow RSP(O)X_2 + R'Cl$

R = R'= Alkyl; R = Alkyl, Aryl, R'= Alkyl

Überträgt man diesen Reaktionstyp auf das Perfluormethylsulfenylchlorid CF_3SCl, so erhält man folgende vereinfachte Reaktion:

$$(2)\quad CF_3SCl + ROPCl_2 \longrightarrow CF_3SP(O)Cl_2 + RCl$$

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das so dargestellte Trifluormethylmercaptophosphoryldichlorid (TPD) $CF_3SP(O)Cl_2$ in Hinblick auf seine chemischen Eigenschaften untersucht werden. Reaktionen, wie z.B. die Hydrolyse, Alkoholyse und Ammonolyse, sollten durchgeführt werden und die dabei neu entstehenden CF_3SP-Verbindungen analysiert und charakterisiert werden. Soweit möglich, sollte auch eine präparative Darstellung erfolgen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, das Thio-Analogon des TPD zu synthetisieren.

$$\underset{\text{T P D}}{CF_3\overset{O}{\overset{\|}{S}}PCl_2} \qquad\qquad \underset{\text{T T D}}{CF_3\overset{O}{\overset{\|}{S}}PCl_2}$$

Mit der Darstellung von Trifluormethylmercaptothiophosphoryldichlorid (TTD) $CF_3SP(S)Cl_2$ würde ein weiterer exemplarischer Baustein in das Gefüge der Perfluormethylmercapto-Phosphorverbindungen eingefügt.

Auch bei der Thio-Verbindung sollte das chemische Verhalten untersucht werden, unter besonderer Berücksichtigung des Vergleichs von TPD und TTD.
Eine weitere Aufgabe dieser Arbeit war es, eine Synthese für Trifluormethylselenothiophosphoryldichlorid (TSeTD) $CF_3SeP(S)Cl_2$ zu entwickeln.

Gelänge es, ausgehend vom TPD zum TTD zu gelangen, so sollte auch eine Synthese ausgehend vom $CF_3SeP(O)Cl_2$ zum $CF_3SeP(S)Cl_2$ möglich sein.
$CF_3SeP(O)Cl_2$ wird analog zum $CF_3SP(O)Cl_2$ über eine Michaelis-Arbuzov-Umlagerung dargestellt.[28)]

C. Theoretischer Teil

C.1. Grundlegende Betrachtungen

C.1.1. Trifluormethylmercaptophosphoryldichlorid (TPD)

C.1.1.1. Makrochemische Eigenschaften

Das von Winkler [29] erstmalig synthetisierte TPD stellt in der Reihe der von ihm hergestellten Perhalogenmethylmercaptophosphoryldichloride ($R_fSP(O)Cl_2$ mit R_f = CF_3, CF_2Cl, $CFCl_2$, CCl_3) eine Ausnahme dar, da es in Ausbeuten von über 60% anfällt. Die Ausbeuten der übrigen Phosphoryldichloride liegen zwischen 12 und 52%. [30]
Aufgrund dieser Tatsache bot sich TPD als Ausgangssubstanz für weitergehende Untersuchungen an.

Neben der guten Ausbeute zeigt die Substanz noch weitere Eigenschaften, die für ein erfolgreiches Arbeiten von Vorteil sind:

1. Relative Hydrolysebeständigkeit
   Wie in der Einleitung erwähnt, handelt es sich bei den Perfluormethylmercapto-Phosphorverbindungen um Substanzen die in der Regel extrem hydrolyseempfindlich sind. Beim TPD ist diese Eigenschaft nicht so stark ausgeprägt, so daß eine sorgfältige Handhabung (festschließende Vorratsbehälter, Inertgas-Atmosphäre, gut getrocknete Reagenzien und Reaktionsgefäße) auch nach längerer Lagerung reproduzierbare Ergebnisse zuläßt.

2.) Hohe Temperaturstabilität

Die Verbindungen $CF_nCl_{3-n}SP(O)Cl_2$ mit n = 0,1,2 zeigen starke Zersetzungstendenzen bei Temperaturen über 100°C (starke Färbung: CF_2Cl-rotbraun, $CFCl_2$-gelb Cl_3-rot [31]), wohingegen TPD selbst bei 24-stündigem Erhitzen keine Veränderung zeigt. Auch kurzzeitiges Erwärmen auf 160°C hat keine Zersetzung zur Folge.

TPD ist eine farblos, leicht bewegliche, unangenehm stechend riechende Flüssigkeit, die auf der Haut ätzende Wirkung zeigt.

C.1.1.2. Physikalische Daten

Sämtliche physikalische Literaturdaten [11] konnten bestätigt werden. Kleinere Abweichungen liegen im Bereich der tolerierbaren Fehlergrenzen. Als zusätzliche Werte wurden der Brechungsindex, der Schmelzpunkt, Dichte und die Dampfdruckkurve im Bereich von 30°C bis 125°C bestimmt. In der folgenden Auflistung stehen links die Literaturwerte und rechts die neu gemessenen.

Literaturwert			neu bestimmte Werte	
Siedepunkt: 122-124°C			123°C	
MS:	218 M^+	15%	218	20%
	202 CF_3SSCF_3	4%	202	6%
	183 CF_3SPOCl	3%	183	5%
	133 FSPOCl	4%	133	5%
	117 $POCl_2$	100%	117	100%
	114 SPOCl	6%	114	7%
	101 PCl_2, CF_3S	13%	101	15%
	82 SCF_2	76%	82	70%
	66 POF	5%	66	4%
	63 PS	12%	63	12%
	50 PF, CF_2	3%	50	6%
	47 PO	51%	47	50%
IR:	1298 cm^{-1} (s)			
	1220 " (sh)			
	1175 " (vs)			
	1095 " (vs)		gleiche Bandenverteilung	
	761 " (m)			
	572 " (s,br)			
	550 " (m)			
^{19}F-NMR:	CF_3 = 33,5±0,5 ppm (D)		33,33±0,3 ppm (D)	
^{31}P-NMR:	P = 14±1 ppm (Q)		15,0 ppm±1 ppm (Q)	
$J_{(P-F)}$ =	9,8±0,2 Hz		9,8±0,2 Hz	

Die NMR-Werte wurden auf einem Bruker HX 60/5 Spektrometer angefertigt. Als innerer Standard diente für ^{19}F C_6F_6 (Werte auf $CFCl_3$ umgerechnet), und eine 85%ige H_3PO_4-Lösung ist für ^{31}P als äußerer Standard verwendet worden. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung.

Für eine Lösung von TPD in Schwefelkohlenstoff erhält man folgende NMR-Werte (2 Teile CS_2/ 1 Teil TPD):

^{19}F: 34,26±0,3 ppm (D)

^{31}P: 14,27±1 ppm (Q)

Kopplungskonstante $J_{(P-F)}$ = 9,8±0,2 Hz

Brechungsindex: n_D^{20} = 1,4322

Schmelzpunkt: -65 bis - 63°C

Dichte: d = 1,73 g/cm^3

Dampfdruckkurve:

P/torr	ln P	Sdp./K	1/Sdp.x10^{-2}
19	2,94	304,5	3,28
21	3,04	308,0	3,25
24	3,18	210,0	3,23
33	3,50	317,0	3,15
46	3,83	323,0	3,10
58	4,06	328,5	3,05
66	4,19	331,0	3,02
78	4,36	334,5	2,99
100	4,61	340,5	2,94
110	4,70	342,5	2,92
122	4,80	345,0	2,90
139	4,93	348,5	2,87
185	5,22	355,5	2,81
238	5,47	362,0	2,76
291	5,67	363,5	2,75
365	5,90	373,0	2,68
760	6,63	397,5	2,52

Für die Ausgleichsgerade der Dampfdruckkurve der allgemeinen Form

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{A}{T} + B$$

ergeben sich für die Konstanten A und B folgende Werte:

A = 4970,04 B = 12,58

Die molare Verdampfungsenthalpie beträgt:

H_v = 41.322 J/mol = 9.869 cal/mol

Die molare Verdampfungsentropie beträgt:

S_v = 104 J K/mol = 24 cal K/mol

Für den Siedepunkt bei Normaldruck (760 mmHg) errechnet sich aufgrund der Ausgleichsgerade ein Wert von

$Sdp._{760}$: 396 K = 121,8 °C (experimentell 123°C)

C.1.1.3. Darstellung

Bei der Darstellung von TPD geht man von käuflich erhältlichem Phosphortrichlorid und Methanol aus. Die gut getrockneten Substanzen werden nach einem von M. und P.J. Pizzalato beschriebenen Verfahren [32] direkt miteinander umgesetzt (s. E.3.)

(1) $PCl_3 + CH_3OH \longrightarrow CH_3OPCl_2 + HCl$

Nach einer sorgfältigen spaltrohrdestillativen Trennung erhält man das Methyldichlorphosphit (Phosphorigsäuremethylesterdichlorid) in Ausbeuten von etwa 60%.

Mit größter Vorsicht sollte der Destillationsrückstand vernichtet werden, da bei zu schneller Hydrolyse sich das gesamte Reaktionsgemisch explosionsartig entzünden kann.[32]

CH_3OPCl_2 ist eine farblose, leicht viskose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit mit unangenehm süßlichem Geruch. Sie siedet unter Normaldruck bei 90°C.

In Abweichung von den in der Literatur angegebenen Werten [46-48] wurde die ^{31}P-NMR-Verschiebung mit 177,6 ppm (Q) bestimmt. Die in der Literatur nicht angegebenen Werte für die ^{1}H-NMR-Verschiebung wurden mit 3,84 ppm (D) und einer Kopplungskonstante $J_{(P-H)}$=10,2 Hz bestimmt.

Der nächste Syntheseschritt ist dann die von Winkler [11] durchgeführte Sulfenylierung über eine Michaelis-Arbuzov-Umlagerung (s.C.1.2.1.).

$$(2)\ CH_3OPCl_2 + CF_3SCl \longrightarrow CF_3SP(O)Cl_2 + CH_3Cl$$

Die Literaturausbeute beträgt 63% bezogen auf CH_3OPCl_2. Sie konnte durch einige Modifikationen im Versuchsablauf (s.E.3.) bis auf 75% gesteigert werden.

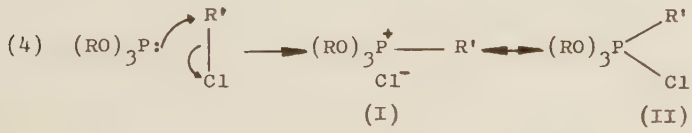
C.1.2.1. Die Michaelis-Arbuzov-Umlagerung [14;63]

Die Michaelis-Arbuzov-Umlagerung, gelegentlich auch nur als Arbuzov-Reaktion bezeichnet, ist eine universell anwendbare Reaktion, um Kohlenstoff-Phosphorbindungen zu knüpfen. Sie wurde 1898 von Michaelis [33] entdeckt und später von Arbuzov [15;34] genauer untersucht.

In ihrer einfachsten Form ist die M.-A.-Umlagerung eine Reaktion zwischen einem Alkylhalogenid und einem Trialkylphosphit bei der ein Dialkylalkylphosphonat (Alkylphosphonsäurediester) entsteht. Das heißt, dreiwertiger Phosphor (III) wird in fünfwertigen Phosphor (V) überführt, wobei der Alkylrest des Halogenids an das Phosphoratom wandert und eine Alkylgruppe des Phosphors sich mit dem Halogen zu einem neuen Alkylhalogenid verbindet(Gl.3).

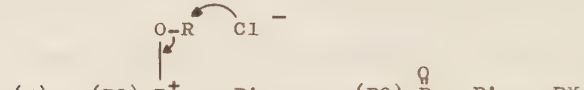
(3) $(RO)_3P + R'X \longrightarrow R'P(O)(OR)_2 + RX$

Eingehende Untersuchungen [35-44] über den Mechanismus der Reaktion beschreiben die Umlagerung als einen Angriff des freien Elektronenpaares des Phosphits auf die Alkylgruppe des Halogenids, wobei als Zwischenschritt entweder eine Phosphoniumsalz- (I) oder eine Phosphoranstruktur (II) entstehen.

(4) 

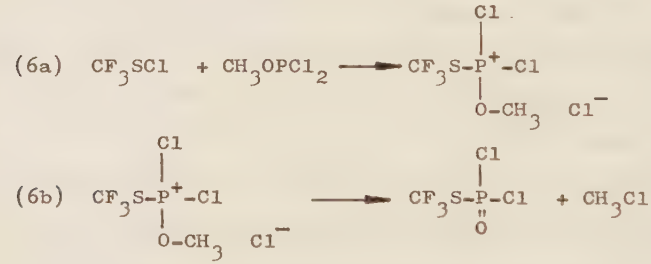
(I) (II)

Der nächste Schritt ist dann eine Eliminierung eines Alkylrestes aus dem Phosphit unter Bildung einer P=O-Doppelbindung und eines neuen Alkylhalogenids (Gl.5).



(5) $(RO)_2\overset{O-R}{\underset{|}{P^+}} - R' \longrightarrow (RO)_2\overset{O}{\underset{||}{P}} - R' + RX$ (Cl^-)

Überträgt man den in Gleichung (4) und (5) skizzierten allgemeinen Mechanismus auf die Sulfenylierung von Dichlormethylphosphit, so kann man folgendes formulieren:



(6a) $CF_3SCl + CH_3OPCl_2 \longrightarrow CF_3S-\overset{Cl}{\underset{O-CH_3}{P^+}}-Cl \quad Cl^-$

(6b) $CF_3S-\overset{Cl}{\underset{O-CH_3}{P^+}}-Cl \quad Cl^- \longrightarrow CF_3S-\overset{Cl}{\underset{O}{P}}-Cl + CH_3Cl$

In den Reaktionsgleichungen 6a, 6b sind nur die für das gewünschte Endprodukt relevanten Reaktionsschritte wiedergegeben. Alle weiteren Nebenreaktionen [45] wurden der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt.

C.1.2.2. Michaelis-Arbuzov-Umlagerung mit Schwefelanaloga

Betrachtet man die Thioesterderivate der Phosphorigsäure, Phosphonsäure und Phosphinsäure, so erhält man unter Arbuzov-Bedingungen (T=140-160°C) folgende verschiedene Reaktionsmöglichkeiten:

1.) Trialkyltrithiophosphite $(RS)_3P$

Die Titelverbindungen reagieren mit Alkylhalogeniden in einem Austauschprozeß, der im Gegensatz zu der üblichen M.-A.-Umlagerung steht. [49] Bei der Reaktion entstehen Thiophosphorchloride (Gl. 7) und Thiophosphordichloride (Gl.8).

(7) $(EtS)_3P + RCl \longrightarrow (EtS)_2PCl + RSEt$

(8) $(EtS)_2PCl + AcCl \longrightarrow EtSPCl_2 + EtSAc$

Die Trimethyl-Verbindung reagiert in gleicher Weise. [50] Erklärbar wird dieses Phänomen durch die freien d-Orbitale am Schwefelatom, die dem Sauerstoff fehlen. Durch diese freien d-Orbitale ist die Ausbildung einer partiellen Doppelbindung mit dem freien Elektronenpaar am Phosphor möglich, wodurch die Elektronendichte am zentralen Phosphoratom verringert und am Schwefelatom erhöht wird. Die Nucleophilie des Schwefels wird dadurch größer als die des Phosphors. Das elektronenreiche Schwefelatom

greift nun als Nucleophil das Alkylhalogenid an, wobei die Schwefel-Phosphor-Bindung gespalten wird und die in Gleichung (7) und (8) beschriebenen Produkte entstehen.

2.) Alkylphosphondithionate $(RS)_2PR$

Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verbindungen reagieren die Alkylphosphondithionate unter Arbuzov-Bedingungen mit einer Umlagerung und Austausch:

(9) $(R'S)_2PR + R''X \longrightarrow R'S\overset{S}{\overset{\|}{P}}RR'' + R'X$

Diese Reaktion ist ein gangbarer Syntheseweg um zu Phosphindithionaten RR''P(S)SR' zu gelangen. [51-53]

3.) Phosphinthionite R_2PSR

Die Phosphinthionite zeigen ebenfalls die Tendenz unter Arbuzov-Bedingungen zu isomerisieren. [54]

(10) $R_2PSR \longrightarrow R_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}R$

Ebenso reagieren sie mit Alkylhalogeniden unter Ausbildung einer P-S-Doppelbindung.

(11) $R_2PSR' + R''X \longrightarrow R_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}R'' + R'X$

Aufgrund der schwächeren C-S-Bindung gegenüber der C-O-Bindung laufen diese Reaktionen schneller als bei den

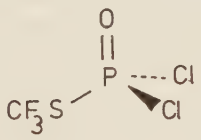
entsprechenden Phosphinaten ab.[55;56] Der Reaktionsmechanismus ist identisch. Die intermediäre Phosphonium-Zwischenstufe konnte isoliert werden.[57]
Diese speziellen Michaelis-Arbuzov-Umlagerungen werden im Rahmen dieser Arbeit erwähnt, weil durch sie eine Synthese von $CF_3SP(S)Cl_2$ möglich erschien (s.C.3.2.).

C.1.3. Substitutionsreaktionen

C.1.3.1. Grundlagen

Im Trifluormethylmercaptophosphoryldichlorid liegt der Phosphor in der fünfwertigen Form vor. Folgende tetraedrische Struktur kann man annehmen:

Abb. 1



Über Bindungswinkel und -längen lassen sich keine genauen Angaben machen, da noch keine diesbezüglichen Untersuchungen durchgeführt worden sind. Aufgrund der chemischen Äquivalenz zwischen einem Cl-Liganden und einem CF_3S-Liganden, die

auch von Haas in seiner Element-Paraelement-Verwandtschaft postuliert wird [58], sollte eine große Ähnlichkeit zum Phosphorylchlorid bestehen.

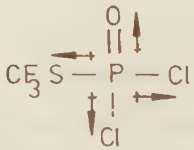
Tatsächlich ist das äußere Erscheinungsbild beider Substanzen fast identisch. Es handelt sich um farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die an feuchter Luft rauchen. Sowohl in der Dichte als auch im Siedepunkt zeigen sie große Übereinstimmung. Die große Schmelzpunkt-Differenz erklärt sich aus der sterisch anspruchsvollen CF_3S-Gruppe, die die hochsymmetrische Tetraederstruktur erheblich stört. Deshalb kann das Molekül erst bei relativ niedrigen Temperaturen in ein Kristallgitter eingebaut werden.

$P(O)Cl_3$: d = 1,72 g/cm^3; Sdp.: 105°C; Smp.: 1,25°C [59]

$CF_3SP(O)Cl_2$: d = 1,73 g/cm^3; Sdp.: 123°C; Smp.: - 65/- 63°C

Die Liganden sind stark elektronenziehende Spezies, so daß ein großes Elektronendefizit am Phosphor vorherrschen muß.

Abb. 2



Hieraus resultiert eine Elektrophilie des zentralen Phosphoratoms, das heißt, ein Nucleophil wird immer bevorzugt den Phosphor angreifen.
Sollen nun neue Liganden eingeführt werden, so kann dies nur durch Platztausch mit den bereits vorhandenen geschehen, da sich das Zentralatom (Phosphor) schon in der höchsten Oxidationsstufe befindet. Dieser Ersatz eines Liganden in der Koordinationsschale durch einen anderen aus deren Umgebung, bei dem eine zweitweise Änderung der Koordinationszahl des Reaktionszentrums auftritt, wird als "einfache Substitution" bezeichnet. [60]

C.1.3.2. Einteilung von Substitutionsreaktionen [61]

Wird bei einer Reaktion die Koordinationszahl eines Reaktionszentrums verändert, so muß eine Bindung gespalten werden. Zwei mögliche Wege sind hierbei denkbar:

a) Homolyse

Bei diesem Vorgang behält jeder Partner der ursprünglichen Bindung eines der beiden Bindungselektronen (Gl.1).

(1) $A : B \longrightarrow A\cdot + \cdot B$

Dieser Mechanismus stellt den normalen Substitutionsweg in der Chemie des Kohlenstoffs dar.

b.) Heterolyse

Bei der Heterolyse verbleiben die Bindungselektronen entweder bei dem einen oder bei dem anderen Bindungspartner.

(2) $A : B \longrightarrow A^+ + :B^-$

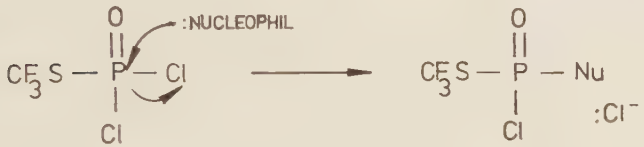
(3) $A : B \longrightarrow A:^- + B^+$

Aufgrund dieser beiden Möglichkeiten gibt es zwei verschiedene Wege, über die die Heterolyse ablaufen kann. Verbleiben die Bindungselektronen bei der austretenden Gruppe, so benötigt der eintretende Ligand ein freies Elektronenpaar (Elektronenpaar-Donator), das dieses ersetzt. Der Vorgang wird als nucleophile Substitution (S_N) bezeichnet.

Die andere Möglichkeit, bei der die Bindungselektronen am Reaktionszentrum verbleiben, erfordert von der eintretenden Gruppe Elektronenpaar-Akzeptor-Eigenschaft, die das Zentralatom mit der hohen Elektronendichte sucht. Diese Reaktionen werden als elektrophile Substitutionen (S_E) bezeichnet. Entscheidend für eine Klassifizierung ist immer das Zentralatom.

Bei einer Substitution am TPD wird aufgrund des elektronenziehenden Effektes der Liganden das Bindungselektronenpaar immer beim austretenden Liganden verbleiben. Das heißt, bei den hier zu untersuchenden Reaktionen wird es sich immer um eine "Nucleophile Substitution" handeln.

Abb. 3



C.1.3.3. Intimate-Mechanismus

Langford und Gray [62] versuchen eine weitergehende Einteilung von Substitutionsreaktionen zu geben. Sie führen den Begriff des "stöchiometrischen Mechanismus" ein und geben drei mögliche Reaktionswege an:

1.) dissoziativer Prozess (D) mit einer Zwischenverbindung niedriger Koordinationszahl

(5) $A - X \longrightarrow A + X$

2.) assoziativer Prozess (A) mit einer Zwischenverbindung größerer Koordinationszahl

(6) $Y + A - X \longrightarrow Y - A - X$

3.) "Auswechsel" (interchange)-Prozess (I), bei dem die Substitution synchron erfolgt und keine Zwischenverbindung entsteht.

(7) $Y + A - X \longrightarrow Y\cdots A\cdots X \longrightarrow Y - A + X$

Die Einteilung läßt sich noch weiter durch den sogenannten "Intimate-(engeren)-Mechanismus" modifizieren. Ausschlaggebend für die Klassifizierung ist die Aktivierung des Prozesses, die entweder dissoziativer (d) oder assoziativer (a) Natur sein kann.

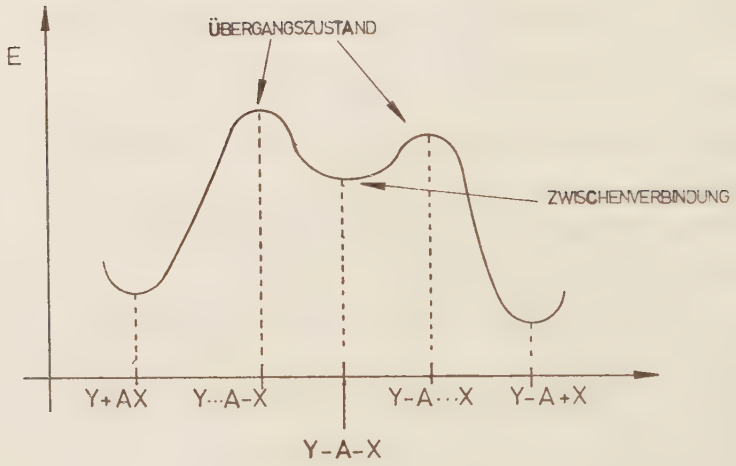
Bei einem dissoziativen Prozess tritt die eintretende Gruppe im Übergangszustand nicht direkt mit dem Reaktionszentrum in Wechselwirkung (Gl.5), während beim assoziativen Prozess eine Bindungsbildung erfolgt (Gl.6).

Diese Einteilung erlaubt eine experimentelle Unterscheidung der Reaktionsmechanismen. Bei einem Intimate- Mechanis-

mus des d-Typs (dissoziativ aktiviert) ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur der eintretenden Gruppe unabhängig. Bei einem Intimate-Mechanismus des a-Typs (assoziativ aktiviert) ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Natur des eintretenden Liganden abhängig.

Obwohl Geometrie des Moleküls und Reaktionsmechanismus korrelieren, ist es gerade bei tetraedrisch gebauten Molekülen schwierig, eine eindeutige Aussage über den Reaktionsmechanismus zu treffen, da dieser stark von der Elektronenkonfiguration abhängt.
Tetraedrische Phosphorverbindungen, wie $CF_3SP(O)Cl_2$, zeigen dagegen, wie kinetische Studien [64] ergeben haben, bei Substitutionsreaktionen immer eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Konzentration und Art der eintretenden Gruppe.
Dies läßt, wie oben beschrieben, auf einen Intimate-Mechanismus assoziativer Art schließen. Trägt man die Energie gegen die Reaktionskoordinate auf, so erhält man folgenden Reaktionsverlauf:

Abb. 4



Reaktionsprofil einer Substitutionsreaktion mit einem Intimate-Mechanismus assoziativer (a) Natur

C.2. Ergebnisse und Folgerungen

C.2.0. Reaktionen mit $CF_3SP(O)Cl_2$ (TPD)

C.2.1. Hydrolyse

Die Hydrolyse sollte nach einem in C.1.3.3. vorgeschlagenen Intimate-Mechanismus des a-Typs ablaufen. Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Nucleophils H_2O müßte festzustellen sein.

Vergleicht man das Hydrolyseverhalten des analogen Trifluormethylphosphonsäuredichlorids $CF_3P(O)Cl_2$ und des Bis(trifluormethyl)phosphonsäurechlorids $(CF_3)_2P(O)Cl$, so erhält man bei der ersten Verbindung bei alkalischer Hydrolyse unter Abspaltung der CF_3-Gruppe CF_3H und Phosphat. [66]
Die zweite Verbindung liefert bei der Hydrolyse $(CF_3)_2P(O)OH$ und HCl [67].
Die direkte Darstellung von $CF_3P(O)(OH)_2$ [68] über die Hydrolyse des entsprechenden Dichlorids scheint nicht durchführbar zu sein.

Überträgt man diese Ergebnisse auf die Hydrolyse von TPD, so muß man - unter der Berücksichtigung der schwächeren P-S-Bindung in Molekül - neben der gewünschten Substitution der Cl-Atome auch eine Abspaltung der CF_3S-Gruppe erwarten.

C.2.1.1. Vollständige Hydrolyse

Läßt man H_2O im Überschuß bei Raumtemperatur auf TPD einwirken, so setzt sofort eine Reaktion mit Gasentwicklung ein. Die Reaktion läßt sich an Hand von NMR-und IR-Spektren verfolgen.
Im ^{19}F-NMR-Spektrum verschwindet sofort nach Zugabe von Wasser das Dublett (33,3 ppm) der Ausgangssubstanz und es erscheint kurzzeitig ein Signal bei 31,6 ppm, das CF_3SH zu geordnet werden kann. Das ^{31}P-Spektrum zeigt ebenfalls eine sofortige Abnahme des Edukt-Peaks, bei gleichzeitiger Zunahme eines Singuletts bei 0 ppm, das der Phosphorsäure zuzuordnen ist.

Am Anfang der Reaktion ist eine HCl-Entwicklung festzustellen, während gegen Ende die Bildung von COS (2070/50 cm^{-1}) überwiegt. Die Befunde lassen auf folgenden Ablauf der Reaktion schließen:

Das Nucleophil H_2O greift das Reaktionszentrum Phosphor in einem assoziativen Aktivierungsschritt an:

Abb. 5

Der nächste Schritt ist dann die Eliminierung der Austrittsgruppe Cl durch Heterolyse unter Abspaltung von HCl.

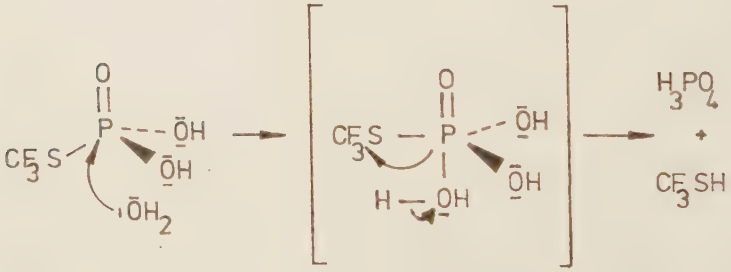
Abb. 6

Durch Wiederholung dieser beiden Reaktionsschritte erhält man eine völlige Abspaltung der Chloratome, so daß intermediär ein $CF_3SP(O)(OH)_2$ (s.C.2.1.3.) postuliert werden kann.

$$(1)\quad CF_3SP(O)Cl(OH) \xrightarrow{H_2O} CF_3SP(O)(OH)_2 + HCl$$

Da die Konzentration des Nucleophils H_2O groß ist, erfolgt ein weiterer Angriff auf das immer noch elektronenarme Phosphoratom unter Abspaltung (Heterolyse) der CF_3-S-Gruppe.

Abb. 7



Trifluormethylmercaptan [69] ist in polaren Lösungsmitteln nicht beständig und zerfällt gemäß G1.2.

(2) $CF_3SH \longrightarrow SCF_2 + HF$

SCF_2 reagiert ebenfalls weiter zum spektroskopisch beobachteten COS.

(3) $SCF_2 + H_2O \longrightarrow COS + 2\ HF$

Alle in diesem Reaktionsweg vorgeschlagenen Produkte konnten eindeutig identifiziert werden, so daß sich folgende Gesamtgleichung für die vollständige Hydrolyse formulieren läßt.

(4) $CF_3SP(O)Cl_2 + H_2O(\text{Überschuß}) \longrightarrow H_3PO_4 + 2\ HCl + CF_3SH$

(4a) $CF_3SH \xrightarrow{H_2O} COS + 3\ HF$

C.2.1.2 Alkalische Hydrolyse

Hydrolysiert man TPD mit 1%iger NaOH-Lösung bei Raumtemperatur, so wird die Substitutionsreaktion stark beschleunigt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion ist kaum noch möglich, da immer nur die Endprodukte identifiziert werden können. Eine CF_3S-P-Zwischenstufe kann nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zur wässrigen Hydrolyse erhält man hier nicht die freie Phosphorsäure, sondern deren Natrium-Salz, was eindeutig über ^{31}P-NMR-Messungen nachgewiesen werden konnte.

^{31}P-NMR-Werte für 3 Na^+ PO_4^{3-} :
(6,0; 5,4; 6,0; 5,5 ppm) [70-73]

Die gemessene chemische Verschiebung für das Reaktionsprodukt beträgt 6,2 ppm.

Hydrolysiert man mit wässriger KOH-Lösung, so erhält man ein Phosphor-NMR-Signal bei 5,9 ppm, das in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Wert steht.

^{31}P-NMR-Wert für 3 K^+ PO_4^{3-} : 5,8 ppm [74]

Die Reaktionen lassen sich demnach wie folgt formulieren.

(5) $CF_3SP(O)Cl_2$ + 3 $NaOH_{aq}$ ⟶ Na_3PO_4 + CF_3SH + 2 HCl

(5) $CF_3SP(O)Cl_2$ + 3 KOH_{aq} ⟶ K_3PO_4 + CF_3SH + 2 HCl

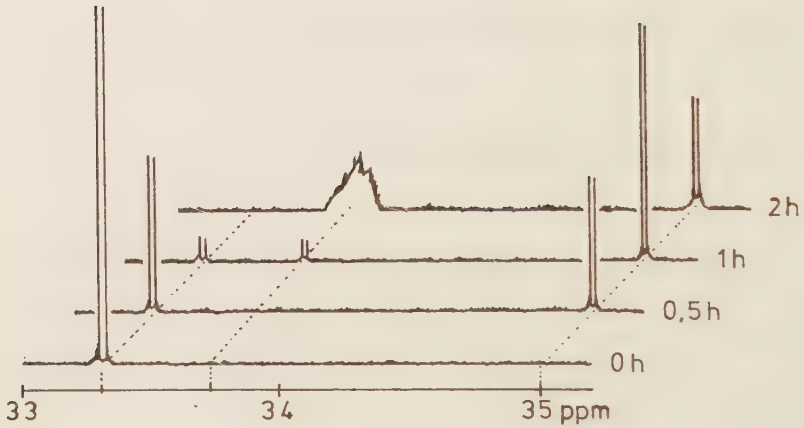
Durch die alkalische Hydrolyse läßt sich der Stabilitätsunterschied zwischen einer P-C- und P-S-Bindung qualitativ aufzeigen. Hydrolysiert man $CF_3P(O)Cl_2$ und $CF_3SP(O)Cl_2$ jeweils mit 1%iger NaOH-Lösung, so benötigt man beim Trifluormethylphosphoryldichlorid Bedingungen von 100°C

über 36 Stunden [67;68], um die CF_3-P-Bindung zu spalten. Beim TPD dagegen genügt Raumtemperatur um innerhalb von einigen Sekunden das gesamte Edukt zum Natriumphosphat umzusetzen. Hieraus folgt, daß die CF_3-P-Bindung viel stabiler gegenüber einem nucleophilen Angriff ist als die CF_3S-P-Bindung.

C.2.1.3. Stöchiometrische Hydrolyse

Um den geringen Unterschied der Bindungsstärken zwischen einer P-Cl- und einer P-S-Bindung präparativ ausnützen zu können, muß die Nucleophilie des angreifenden Wassers so weit reduziert werden, daß nur die Chloratome selektiv substituiert werden. Dies gelingt durch eine stöchiometrische Hydrolyse in einem Lösungsmittel.
Als geeignetes Lösungsmittel erweist sich Acetonitril, da es mit beiden Reaktanden in jedem Verhältnis mischbar ist und keine unerwünschten Reaktionen eingeht.
Setzt man äquimolare Mengen (TPD : H_2O = 1 : 2) der Reaktionspartner in einer genügend großen Menge CH_3CN (s. E.4.) bei Raumtemperatur langsam miteinander um, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit so weit erniedrigt, daß eine NMR-spektroskopische Untersuchung möglich wird.

Abb. 8



^{19}F-NMR-Spektrum der Reaktion TPD + H_2O

Die auftretenden Signale lassen sich folgendermaßen interpretieren:

Bei Beginn der Reaktion liegt nur TPD vor. Tropft man nun langsam H_2O / CH_3CN zu, so verschwindet das Dublett bei 33,3 ppm (TPD) und ein neues Signal bei 35,0 ppm entsteht.

Die Kopplungskonstante $J_{(P-F)}$ beträgt 9 Hz, was auf eine CF_3S-P-Kopplung schließen läßt, da diese im Bereich von etwa 10 Hz liegt. Nach einer weiteren halben Stunde und Zugabe des restlichen Wassers, ist fast das gesamte TPD abreagiert. Das neue Dublett bei 35 ppm ist stark angewachsen und ein weiteres Dublett ist bei 33,7 ppm ($J_{(P-F)}$=9 Hz) aufgetreten.
Nach zwei Stunden Reaktionszeit hat das neu entstandene Signal bei 35,0 ppm wieder abgenommen. Das Dublett bei 33,7 ppm hat sich zu einem "Gebirge" von Signalen vergrößert und das Edukt ist völlig verschwunden.
Das ^{31}P-NMR-Spektrum, das nach einer Stunde aufgenommen wurde, zeigt ein Hauptsignal (Quartett) bei 5,05 ppm mit einer Kopplungskonstante von 9 Hz.

Die Spektren lassen sich durch folgende Reaktionen erklären. Im ersten Schritt findet unter Bildung der Trifluormethylmercaptophosphorsäure $CF_3SP(O)(OH)_2$ eine nucleophile Substitution am Phosphor statt.

$$(6)\quad CF_3SP(O)Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow CF_3SP(O)(OH)_2 + 2\,HCl$$

Ein Hinweis auf ein Mono-Chlorderivat konnte nicht gefunden werden, was auf eine sehr schnelle Reaktion schließen läßt. (s.C.2.1.2.)

Das im nächsten Schritt auftretende neue Signal läßt auf eine Oligomerisierung der Phosphorsäure schließen. Diese Annahme wird durch folgende Fakten unterstützt:

1.) Sowohl durch längeres Stehenlassen als auch durch destillative Abtrennung des Lösungsmittels wird ein starkes Anwachsen des "Signalgebirges" bewirkt. Bei der Aufarbeitung erhält man eine gelblich gefärbte, hochviskose Masse, die die beiden Signale 35,0 (D) und 33,7 (M) ppm aufweist.

2.) Massenspektroskopische Untersuchungen des hochviskosen Endproduktes zeigen eindeutig Massenpeaks von CF_3S-Gruppen (m/e = 101; 69). Der größte reproduzierbare Massenpeak liegt bei etwa m/e = 545, was auf ein Trimeres hinweisen würde.

(MG. $[CF_3SP(O)(OH)_2]_3$ = 546)

3.) Eine Nujol-Verreibung zeigt folgende charakteristische IR-Banden:

3500 - 2500 cm^{-1}	starke OH-Dimerisierungsbande für dimerisierte Sauerstoffsäure
1700 "	breite, asymetrische OH-Dimerisierungsbande
1230 "]	starke P=O-Bande
1150 "]	
1100 "	starke C-F-Banden
940 "	breite OH-oop-Bande
761 "	scharfe CF_3-Bande

4.) Reaktion mit H_2O setzt wie bei der vollständigen Hydrolyse (s.C.2.1.1.) als letztes Abbauprodukt COS frei, was als weiterer Nachweis für eine CF_3S-P-Gruppierung angesehen werden muß.
Im ^{19}F-NMR-Spektrum erhält man nach der Hydrolyse kein Signal mehr.
Im ^{31}P-NMR-Spektrum erscheint wieder das erwartete Signal für H_3PO_4. (S.Gl. 4)

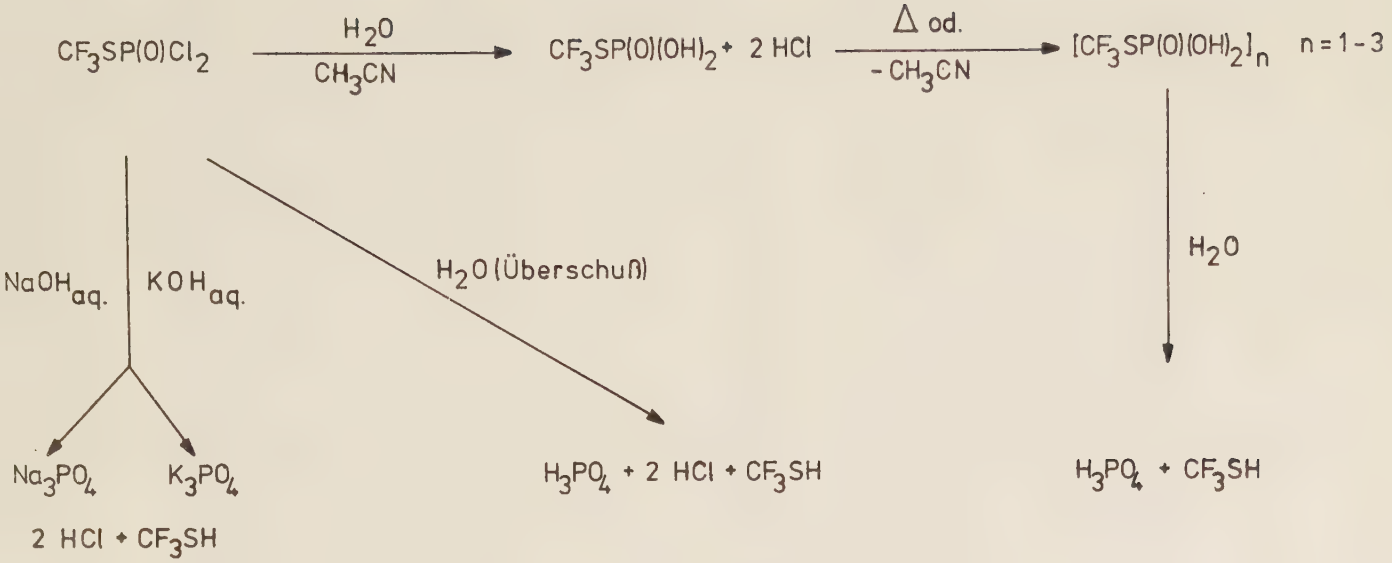
Aus all diesen Daten folgt, daß bei der Reaktion zwischen aquimolarem TPD und H_2O die CF_3S-substituierte Phosphorsäure entsteht.

$CF_3SP(O)(OH)_2$	^{19}F-NMR:	35,0 ppm (D)
	^{31}P-NMR:	5,1 ppm (Q)

Aufgrund ihrer Neigung zu oligomerisieren ist es nicht möglich, sie in Substanzen zu isolieren. Die Polymerisation erfolgt langsam in Lösungsmitteln und schnell bei Temperaturerhöhung oder Abdestillieren des Lösungsmittels.

Für die Hydrolyse von TPD läßt sich zusammenfassend folgendes Schema aufstellen:

HYDROLYSE VON TPD



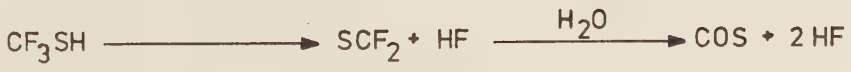


Abb. 9

C.2.2. Alkoholyse

Aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit zwischen $P(O)Cl_3$ und $CF_3SP(O)Cl_2$ sollte sich TPD bei der Alkoholyse ähnlich verhalten wie Phosphorylchlorid. Setzt man $P(O)Cl_3$ mit Alkylalkoholen in Anwesenheit von Basen um, so erhält man die jeweiligen Phosphorsäuretriester, bei Abwesenheit von Basen erfolgt eine Disubstitution. [75:76] Im folgenden werden die Reaktionen der niedrigen Homologen der Alkylalkohole R-OH mit R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, iso-C_3H_7, n-C_4H_9 und des Arylalkohols Ar-OH mit Ar = C_6H_5 untersucht.

C.2.2.1. Reaktion mit CH_3OH(Überschuß)

Bei der Alkoholyse läßt sich eine Unterscheidung zwischen einer vollständigen Alkoholyse im Überschuß und einer stöchiometrischen Alkoholyse treffen. Obwohl die Nucleophilie von CH_3OH kleiner als die von H_2O ist, reicht sie immer noch aus, um auch die CF_3S-P-Bindung zu spalten. Ein weiteres Agens, das die PS-Bindung angreift, ist das bei der Reaktion entstehende HCl (s. C.2.2.2.).

(1) $CF_3SP(O)Cl_2 + 2CH_3OH \longrightarrow CF_3SP(O)(OCH_3)_2 + 2\ HCl$

In einem weiteren nucleophilen Reaktionsschritt greift das Cl-Atom das zentrale Phosphoratom unter Abspaltung von CF_3SH an.

(2) $CF_3SP(O)(OCH_3)_2 + HCl \longrightarrow ClP(O)(OCH_3)_2 + CF_3SH$

Das so entstandene Zwischenprodukt reagiert dann mit dem Alkohol zum beobachteten Phosphorsäuretriester ab.

(3) $(CH_3O)_2P(O)Cl + CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)_3PO + HCl$

Der in den Gleichungen (1-3) skizzierte Reaktionsweg konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen aufgrund der auftretenden Zwischen- und Endprodukte bestätigt werden.

Bei der vollständigen Alkoholyse findet eine Substitution aller Phosphorliganden statt, die durch die Anwesenheit von HCl noch beschleunigt wird. Als Endprodukte erhält man Phosphorsäuretrimethylester $(CH_3O)_3PO$ und CF_3SH.

C.2.2.2. Stöchiometrische Reaktion mit CH_3OH

Die Synthese des Dimethylesters der CF_3S-substituierten Phosphorsäure gelingt nur, wenn die Konzentration der die S-P-Bindungen spaltenden Nucleophile reduziert wird. Beim eingesetzten Methylalkohol läßt sich das, genau wie bei der Hydrolyse, durch einen stöchiometrischen Ansatz in einem geeigneten Lösungsmittel (Pentan, über CaH_2 getrocknet) durchführen. Das bei der Reaktion entstehende HCl läßt sich dagegen nicht durch gebräuchliche HCl-Fänger

wie Pyridin, abfangen, da mit TPD unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. (s.C.2.5.) Zur Entfernung von HCl wird ein starker Argonstrom in das Reaktionsgemisch eingeleitet, um so den HCl-Partialdruck zu senken.

Tropft man langsam CH_3OH zum vorgelegten, gekühlten (-15°C) TPD, so erhält man eine Reaktion, bei der kein CF_3SH mehr entsteht und das Edukt glatt zum gewünschten Produkt abreagiert.(s.Gl.1) Daneben entsteht ein nicht genauer untersuchter Feststoff, der leicht abzutrennen ist.

Charakteristisch für die neue Verbindung ist die Veränderung der Kopplungskonstante $J_{(P-F)}$ von 9,8 Hz (TPD) auf 7,6 ± 0,4 Hz bei $CF_3SP(O)(OCH_3)_2$. In den NMR-Spektren tritt weiterhin intermediär ein Signal auf, das einem $CF_3SP(O)Cl(OCH_3)$ zu geordnet werden kann. Gestützt wird diese These durch die beobachtete Kopplungskonstante von 8,5 Hz, die damit genau zwischen den Werten von TPD und $CF_3SP(O)(OCH_3)_2$ liegt.

	$CF_3P(O)Cl_2$	$CF_3SP(O)Cl(OCH_3)$	$CF_3SP(O)(OCH_3)_2$
$J_{(PF)}$	9,8 Hz	8,5 Hz	7,6 Hz
^{19}F	33,3 ppm	33,9 ppm	34,5 ppm
^{31}P	15,0 ppm	9,5 ppm	16,2 ppm

Die Alkoholyse von TPD stellt einen weiteren Syntheseweg (Ausbeute: 85% bezogen auf eingesetztes TPD) zur Darstellung von $CF_3SP(O)(OCH_3)_2$ neben den beiden in der Literatur beschriebenen Verfahren dar.

(4) $2\ CF_3SCl + 2\ (CH_3O)_3P \longrightarrow CF_3SP(O)(OCH_3)_2 + (CH_3O)_2P(O)Cl + CH_3Cl + CF_3SCH_3$ [9)]

(5) $CF_3SSCF_3 + (CH_3O)_3P \longrightarrow CF_3SP(O)(OCH_3)_2 + CH_3SCF_3$ [12)]

Neben den bekannten physikalischen Daten, die alle bestätigt werden konnten, wurden die chemische Verschiebung der Protonen, der Brechungsindex und die Dampfdruckkurve im Bereich von 46-107°C bestimmt (s.E.4.)
Die Koeffizienten A und B der Ausgleichsgeraden haben folgende Werte:

A: 6612,59 B: 13,74

Daraus ergeben sich die Werte für die molare Verdampfungsenthalpie und -entropie.

H_v = 49.991 J/mol = 11.940 cal/mol

S_v = 114,22 JK/mol = 27,28 calK/mol

Der Siedepunkt unter Normaldruck errechnet sich mit

$Sdp._{err.}(760)$ = 437,7 K = 164,5°C

C.2.2.3. Reaktion mit C_2H_5OH

Sämtliche nachfolgend beschriebene Alkoholysen wurden, um eine vollständige Solvolyse von TPD zu verhindern, unter stöchiometrischen Bedingungen durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde gut getrocknetes Pentan eingesetzt.

Die Reaktion von TPD und Ethylalkohol läßt sich NMR-spektroskopisch gut untersuchen, da wegen der geringeren Nucleophilie des Alkylrestes gegenüber CH_3OH eine deutliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten ist. Diese Tatsache stützt die These, daß es sich bei Substitutionsreaktionen am tetraedrischen Phosphor um einen Intimate-Mechanismus assoziativer Art handelt (s.C.1.3.3.).

Unter gleichen Reaktionsbedingungen hat sich bei der Reaktion mit C_2H_5OH nach vier Stunden etwa 60% des eingesetzten TPD umgesetzt, während bei Methanol das Edukt fast vollständig abreagiert hat. Folgende Reaktionsgleichung läßt sich formulieren:

$$(6)\quad CF_3SP(O)Cl_2 + 2\ C_2H_5OH \longrightarrow CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2 + 2\ HCl$$

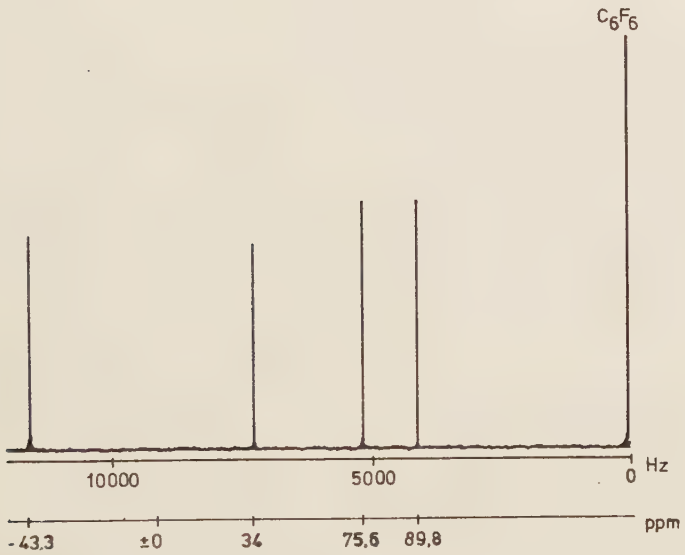
Das bei der Reaktion freiwerdende HCl muß, um eine Abspaltung der CF_3S-Gruppe zu vermeiden, durch einen starken Argonstrom entfernt werden. (s.C.2.2.2.)

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten die erwarteten Signale:

^{19}F-NMR:	34,0 ppm (D)	J_{P-F}	= 8 Hz
^{31}P-NMR:	12,35 ppm (Q)	J_{P-F}	= 8 Hz

Bis zu diesem Reaktionsschritt verhalten sich Methyl- und Ethylalkohol gleich. Arbeitet man das entstandene Produkt nicht sofort auf, so läßt sich nach 15stündiger Weiterreaktion folgendes ^{19}F-NMR-Spektrum beobachten.

Abb. 10



^{19}F-NMR-Spektrum der Reaktion TPD + C_2H_5OH

Neben dem Dublett des gewünschten Produktes $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$ bei 34,0 ppm erscheinen 3 Signale, die sich folgendermaßen erklären lassen. Der Trifluormethylmercaptophosphorsäurediethylester ist unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil und zerfällt gemäß:

(7) $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2 \longrightarrow FP(O)(OC_2H_5)_2 + SCF_2$

Die Signale lassen sich so zuordnen:

-43,3 ppm ..... SCF_2 [80;81]

75,6 ppm, 89,8 ppm] ..... $FP(O)(OC_2H_5)_2$ J_{P-F}=976 Hz [77-79]

Das CF_3S-Derivat konnte nur in ganz geringen Ausbeuten isoliert werden, da schon kleinste Verunreinigungen den Zerfall zum Monofluorphosphorsäurediethylester katalysieren. In Reinsubstanz ist $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$ stabil und zersetzt sich sehr langsam. Dieses Verhalten stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen überein [12].
Die Monofluorverbindung konnte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie bezogen auf eingesetztes TPD.

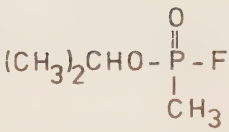
Die Verbindungsklasse der Organofluorphosphate gehört zu einer der bestuntersuchtesten Verbindungsklassen überhaupt.

Allein für die Darstellung von $FP(O)(OC_2H_5)_2$ sind fünf verschiedene Arbeiten bekannt [82-86]. Die Ausbeuten betragen bis zu 35% der Theorie. Viele physikalische Daten [87-89] wurden bestimmt, so z.B. die kinetischen Daten für die Hydrolyse [90].

Das große Interesse an diesen Verbindungen liegt in ihrer Anwendung begründet [91]. Schon im Jahre 1940 wurden die Diester der Monofluorphosphorsäure in Hinblick auf ihre Einsatzfähigkeit zur chemischen Kriegsführung untersucht [92] Die Verbindungen sind extrem toxisch, zeigen gleiche Wirkung wie HCN und entfalten ihre Wirkung schon weit unter der Wahrnehmungsschwelle. Die Phosphorsäurediester sind die stärksten und spezifischsten bekannten Enzyminhibitoren. Sie blockieren die Cholinesterase-Aktivität des Plasmas fortschreitend und irreversibel [93].

Einer der bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse ist der Isopropylester des Methylphosphonylfluorids, der unter den Bezeichnungen Sarin oder Trilon 46 im Zweiten Weltkrieg als Nervengift zu trauriger Berühmtheit gelangte [94-97].

Abb. 11



SARIN

Die Reaktion zwischen TPD und C_2H_5OH stellt einen gangbaren wenn auch schwierigen Weg zur Synthese von $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$ dar. Verändert man die Reaktionsbedingungen, so erhält man das Monofluorderivat in guten Ausbeuten.

(8) $CF_3SP(O)Cl_2 + C_2H_5OH \longrightarrow CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$

$\longrightarrow FP(O)(OC_2H_5)_2$

C.2.2.3.1. NMR-spektroskopischer Vergleich

Vergleicht man die beiden Verbindungen $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$ und $FP(O)(OC_2H_5)_2$ in Hinsicht auf ihre chemische Verschiebung, so läßt sich folgendes feststellen:

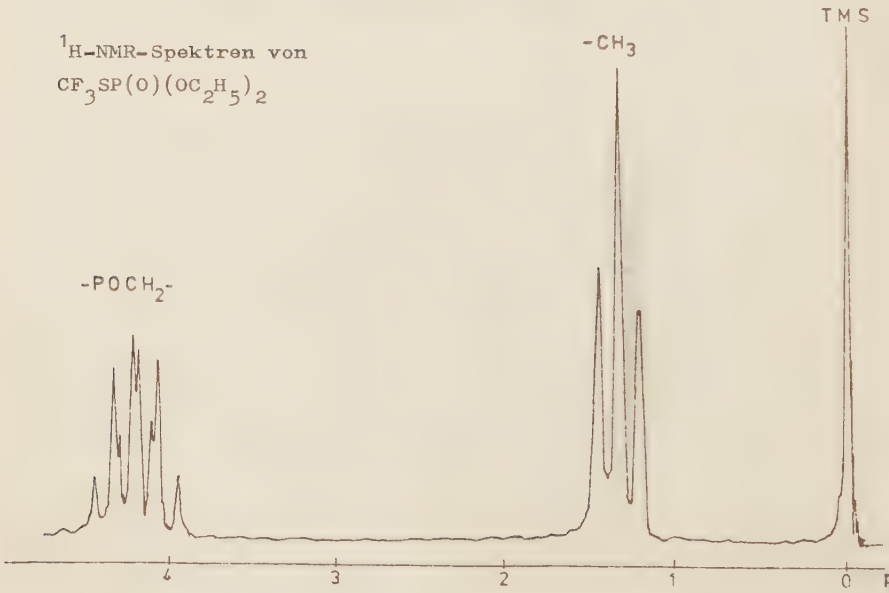
^{31}P-NMR: Bei der Phosphor-Kern-Resonanz treten die größten Unterschiede auf. Aufgrund der verschiedenen chemischen Umgebungen (3 Fluoratome über jeweils 3 Bindungen mit dem P-Atom verbunden (F-C-S-P) und direkte Bindung von einem F-Atom ans P-Atom (F-P))verändern sich die Signale von einem Quartett mit einer Kopplungskonstanten von 8 Hz zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 976 Hz. Dieser Effekt erklärt sich aus der großen Elektronegativität des Fluoratoms, die bei einer direkter Bindung der Grund für eine solch starke Aufspaltung ist. Wird das Phosphoratom durch zusätzliche Bindungen abgeschirmt, so nimmt dieser Effekt stark ab.

Bei der CF_3S-substituierten Verbindung ist, obwohl sie theoretisch beobachtbar sein sollte, keine P-H-Kopplung festzustellen. Die Monofluorverbindung dagegen zeigt eine Kopplung von 9,5 Hz. Die chemische Verschiebung verändert sich für das zentrale P-Atom von 12,35 ppm (CF_3S-P) auf -8,44 ppm (F-P).

^{19}F-NMR: $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$ zeigt ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 8 Hz, beim $FP(O)(OC_2H_5)_2$ erhält man ein Dublett von 976 Hz, was in exakter Übereinstimmung mit den ^{31}P-NMR-Werten steht. Eine F-H-Kopplung tritt logischerweise nicht auf. Die chemische Verschiebung verändert sich von 34,0 ppm (CF_3S-P) auf 81,21 ppm (F-P).

^{1}H-NMR: Für beide Verbindungen erhält man Spektren, die sich kaum unterscheiden. Die Veränderung der chemischen Verschiebung liegt im Bereich der Konzentrations- oder Lösungsmittelabhängigkeit.

Abb. 12



Das Spektrum zeigt zwei Signalgruppen. Das Triplett bei 1,3 ppm kann der endständigen CH_3-Gruppe zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante $J_{(H-H)}$ beträgt 7 Hz. Das Multiplett bei 4,2 ppm ist ein Dublett von Quartetts der Methylenprotonen. Das Quartett der H-H-Kopplung (7 Hz) wird durch das Dublett der P-H-Kopplung (9,5 Hz) weiter aufgespalten.

Abb. 13

C.2.2.4. Reaktionen mit R-OH (R= n-, iso-C_3H_7; n-C_4H_9)

Die nächst höheren Homologen der Alkylalkohole, n-, iso-Propanol und n-Butanol, können gemeinsam abgehandelt werden, da weder beim Reaktionsablauf noch bei den Endprodukten unerwartete Ergebnisse auftraten. Allgemein läßt sich formulieren:

(9) $CF_3SP(O)Cl_2 + 2\ ROH \longrightarrow CF_3SP(O)(OR)_2 + 2\ HCl$

Es konnte kein Monochlorprodukt nachgewiesen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine Isolierung und vollständige Charakterisierung der C_3-und C_4-Diester verzichtet. Die Identifizierung erfolgte mittels NMR-und Massenspektren. Folgende NMR-Werte wurden bestimmt:

	^{19}F-NMR	^{31}P-NMR	$J_{(P-F)}$
$CF_3SP(O)(OCH_2CH_2CH_3)_2$	33,6 (D)	7,4 (Q)	8 Hz
$CF_3SP(O)(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_2$	33,2 (D)	7,1 (Q)	8 Hz
$CF_3SP(O)(OCH(CH_3)_2)_2$	33,8 (D)	7,5 (Q)	8 Hz

C.2.2.5. Vergleichende Betrachtung der Alkoholyse

Vergleicht man die bei der Alkoholyse gewonnenen Fakten miteinander, so lassen sich gewisse Gesetzmäßigkeiten innerhalb der niedrigen Homologen der Alkylalkohole feststellen.

1.) Reaktionsgeschwindigkeit

Aufgrund der verschiedenen Reaktionsbedingungen läßt sich eine qualitative Aussage über die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Umsätze machen.

Die Nucleophilie und Acidität der Alkohole R-OH nimmt mit steigender C-Atom-Anzahl ab, was eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei den höheren Homologen zur Folge haben sollte. Tatsächlich konnte diese Abnahme beobachtet werden.

Während z.B. CH_3OH und C_2H_5OH schon bei -15°C reagierten, setzte die Reaktion von C_4H_9OH mit TPD erst bei Temperaturen von 30°C ein. Weiterhin mußte ein Überschuß (2/1) von Butanol eingesetzt werden, um eine vollständige Umsetzung von TPD zu erreichen.

Die experimentellen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich folgendermaßen einordnen:

$$CH_3OH > C_2H_5OH \cong \text{iso-}C_3H_5OH > \text{n-}C_3H_5OH > \text{n-}C_4H_9OH$$

2.) Chemische Verschiebung

Folgende Werte wurden durch ^{19}F-und ^{31}P-NMR-spektroskopische Untersuchungen erstmalig bestimmt. Die Monofluorderivate werden im nächsten Abschnitt behandelt. Literaturwerte sind durch Indizes gekennzeichnet.

Chemische Verschiebung in ppm der
Trifluormethylmercaptophosphorsäurediester

Verbindung	^{19}F-NMR	^{31}P-NMR	J_{P-F}/Hz
$CF_3SP(O)(OCH_3)_2$	34,5 (D) 33,0 (D)	16,2 (Q) 16,4 (Q)	8 7,4 [12]
$CF_3SP(O)(OCH_2CH_3)_2$	34,0 (D) 32,8 (D)	12,4 (Q) 13,3 (Q)	8 7,5 [12]
$CF_3SP(O)(OCH_2CH_2CH_3)_2$	33,6 (D)	7,4 (Q)	8
$CF_3SP(O)(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_2$	33,2 (D)	7,1 (Q)	8
$CF_3SP(O)(OCH(CH_3)_2)_2$	33,8 (D)	7,5 (Q)	8

Chemische Verschiebung in ppm der

Monofluorphosphorsäurediester

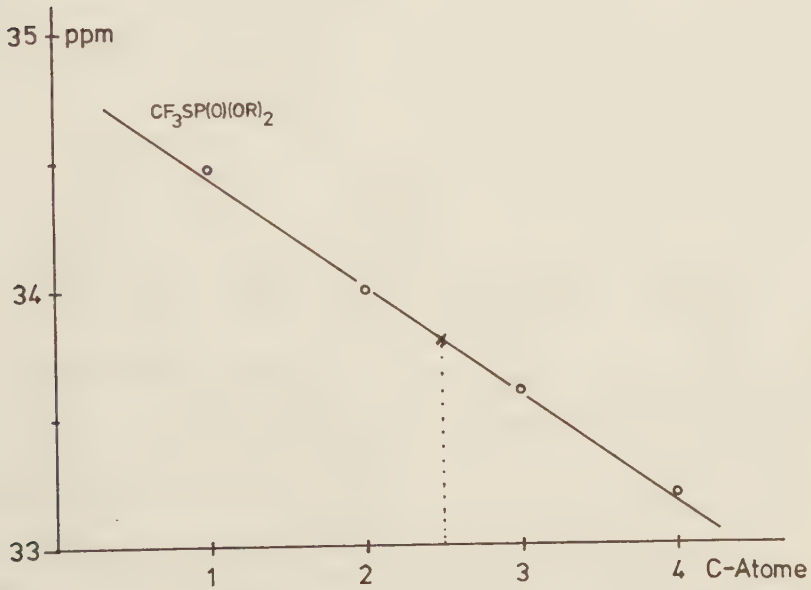
Verbindung	^{19}F-NMR	^{31}P-NMR	J_{P-F}/Hz
$FP(O)(OCH_3)_2$	-- 87,0 [89]	-- --	-- --
$FP(O)(OCH_2CH_3)_2$	81,2 82,3	-8,4 -9,2	975 -- [87-89]
$FP(O)(OCH_2CH_2CH_3)_2$	82,6 86,0	-9,4 -8,5	970 -- [87;101]
$FP(O)(OCH_2CH_2CH_2\ CH_3)_2$	82,7	-9,7	976*
$FP(O)(OCH(CH_3)_2)_2$	78,1 --	-12,2 -11,2	972 968 [88;98-100]

*nur die iso-Diesterverbindung ist bekannt [87]

Sämtliche Signale sind Dubletts mit den angegebenen Kopplungskonstanten.

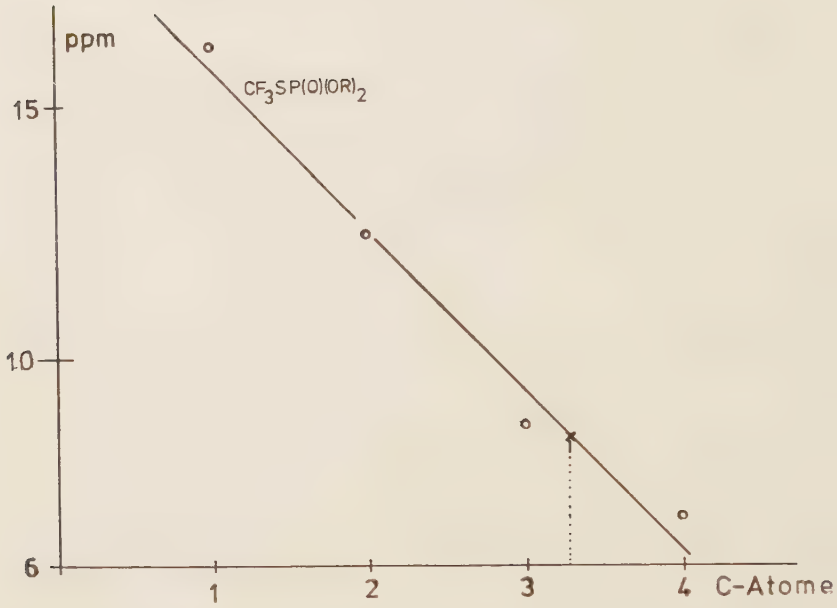
Trägt man die ^{19}F-und ^{31}P-NMR-Werte für die CF_3S-substituierten Verbindungen als Funktion der Ester-C-Atome auf, so erhält man folgende Graphen:

Abb. 14



^{19}F-NMR-chemische Verschiebung der Trifluormethylmercaptophosphoryldiester

Abb. 15

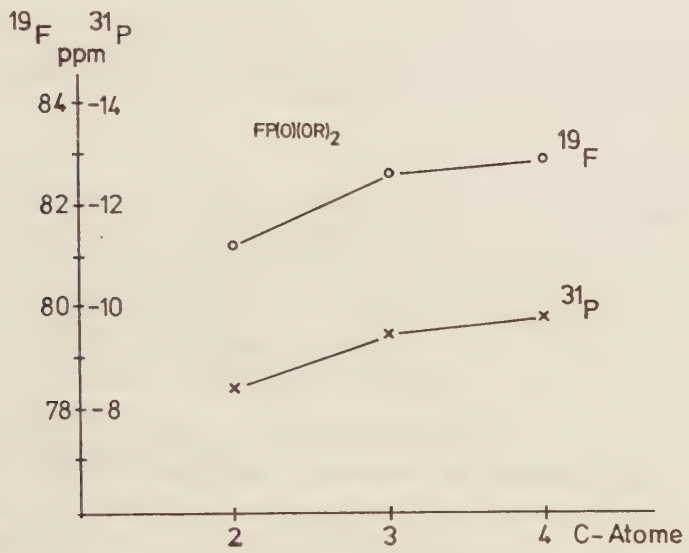


^{31}P-NMR-chemische Verschiebung der Trifluormethylmercapto-phosphoryldiester

In beiden Auftragungen ist die erwartete Linearität zwischen der C-Atom-Anzahl und der gemessenen chemischen Verschiebung festzustellen. Bei jeweils ansteigender Anzahl der C-Atome nimmt die chemische Verschiebung ab. Der gemessene Wert für iso-Propanol entspricht einer theoretischen C-Atom-Anzahl von 2,5 (^{19}F-NMR) bzw. 3,5 (^{31}P-NMR).

Bei den Monofluordiestern ergibt sich folgendes Diagramm:

Abb. 16



Auch hier zeigt sich eine Parallelität für Diester mit C = 2-4. Nur die Werte für den iso-Propyldiester zeigen nicht erwartete Abweichungen.

3.) Abspaltung von SCF_2

Der Abbau von CF_3S-Gruppen über die Abspaltung von Thiocarbonyldifluorid ist ein allgemein beobachteter Mechanismus [3;4;12;102-105]. Diese Tendenz wird durch eine

CF_3S-P(O)(-O-C-)$_2$-Gruppierung unterstützt, da bei der Abspaltung das stabile Monofluorderivat F-P(O)(-O-C-)$_2$ entsteht.
Dementsprechend konnten bei allen Trifluormethylmercaptoderivaten auch die entsprechenden Monofluorderivate nachgewiesen werden.

Eine Ausnahme stellt das $CF_3SP(O)(OCH_3)_2$ dar, das sich als absolut stabil erweist und keine Tendenz zur Abspaltung von Thiocarbonyldifluorid zeigt. Selbst nach 24stündigem Erhitzen auf 75°C konnte kein Zerfallsprodukt nachgewiesen werden. Ganz anders verhält sich der Diethylester. $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$ ist so instabil, daß es sehr schwierig ist, ihn in Substanz zu isolieren. Schon nach kurzer Reaktionszeit setzt die Abspaltung von SCF_2 ein (s.Gl. 8), die mit zunehmender Reaktionsdauer immer schneller zum F-P-Derivat führt.
Bei den höheren Homologen ist der Trend erkennbar, daß mit zunehmender Kettenlänge die Stabilität der CF_3S-P-Gruppe wieder zunimmt. So muß z.B. Trifluormethylmercaptophosphorsäuredibutylester über längere Zeit auf etwa 50°C erhitzt werden, um in das Monofluorderivat überzugehen.
Die Zerfallsgeschwindigkeit ist bei C=1 praktisch gleich Null, erreicht bei C=2 ein Maximum und nimmt dann mit zunehmender Anzahl von C-Atomen wieder ab.

$$CH_3O- \ll C_2H_5O- > n\text{-}C_3H_7O- \cong iso\text{-}C_3H_7O- > n\text{-}C_4H_9O-$$

stabil

Für das Phänomen der Instabilität von $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$ gibt es keine schlüssige Erklärung, es entspricht den von Łopusiński [12] gemachten Beobachtungen.

Bei der Alkoholyse von TPD lassen sich unter entsprechenden Reaktionsbedingungen die Trifluormethylmercaptophosphorsäurediester herstellen. Sie zeigen unterschiedlich starke Tendenz in die entsprechenden Monofluorphosphorsäurediester und Thiocarbonyldifluorid zu zerfallen.

C.2.2.6. Reaktion mit Ar-OH

Folgende Reaktion ist seit 1970 bekannt [106]:

(10) $RO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{Cl}{\overset{|}{P}}}-Cl + HO-C_6H_4-CF_3 + HO-C_6H_4-Hal \longrightarrow$

$$RO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{O-C_6H_4-CF_3}{\overset{|}{P}}}-O-C_6H_4-Hal + 2\ HCl$$

Überträgt man dieses Schema auf die TPD-Chemie, so müßte es möglich sein, aromatische Diester zu synthetisieren. Ein Zerfall in die Monofluorderivate sollte aus den in C.2.2.5. angegebenen Gründen nicht stattfinden.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren, durch das 29 ähnliche Verbindungen hergestellt wurden, wird Triethylamin als HCl-Fänger eingesetzt und mit C_6H_6 als Lösungsmittel gearbeitet. Da TPD mit Et_3N unerwünschte Nebenreaktionen eingeht (s.C.2.5.), muß das entstehende HCl mit Hilfe eines Argonstroms entfernt werden. Als Vertreter der aromatischen Alkohole wurde das Phenol ausgewählt.
TPD und frisch sublimiertes Phenol werden in frisch destilliertem Benzol vorgelegt und 24 Stunden unter starkem Rückfluß erhitzt.

(11) $CF_3SP(O)Cl_2 + HO\text{-}C_6H_5 \longrightarrow CF_3SP(O)Cl(OC_6H_5) + CF_3SP(O)(OC_6H_5)_2$

Da die Reaktion langsam abläuft, läßt sich die in Gl. (11) angegebene Verbindung $CF_3SP(O)Cl(OC_6H_5)$ eindeutig identifizieren. (^{19}F-NMR-Werte)

$R_f\text{-}P(O)Cl_2$	$R_f\text{-}P(O)Cl(OC_6H_5)$	$R_f\text{-}P(O)(OC_6H_5)_2$
33,33 ppm 10 Hz (D)	33,25 ppm 9,0 Hz (D)	33,09 ppm 8,5 Hz (D)

Selbst durch Zugabe von überschüssigem C_6H_5OH läßt sich die Reaktion nicht ganz bis zum disubstituierten Produkt führen.
Das zweite Problem ist die präparative Trennung der Substanzen. Aufgrund des niedrigen Dampfdruckes ist eine gaschromatographische Trennung nicht möglich. Bei einer

Destillation über die Gasphase sublimiert immer Phenol mit, so daß eine mehrmalige stickstoffgekühlte Kurzwegdestillation als einzige Möglichkeit zum gewünschten Resultat führt. Die Reinheit läßt sich anhand von IR-Spektren (starke OH-Bande des Phenols) überprüfen.
$CF_3SP(O)(OC_6H_5)_2$ ist eine gelbliche, viskose Flüssigkeit die in einer Ausbeute von ca. 30% bezogen auf TPD anfällt. Trifluormethylmercaptophosphorsäurediphenylester konnte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Trifluormethylmercaptophosphorsäurephenylesterchlorid wurde aufgrund von massen- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen identifiziert.

C.2.3. Ammonolyse

Genau wie die vorher untersuchten Nucleophile H_2O, ROH und ArOH stellt Ammoniak eine starke Lewis-Base dar, die das zentrale Phosphoratom des TPD in einer nucleophilen Substitutionsreaktion des a-Typs (vergl. C.1.3.3.) angreift.

Die Reaktion vom TPD-Analogon $P(O)Cl_3$ mit Ammoniak ist schon sehr früh untersucht worden [109;110]. Übereinstimmend schlagen auch neuere Arbeiten [111;112] folgenden Reaktionsablauf vor.

(1) $P(O)Cl_3 + 6\ NH_3 \longrightarrow OP(NH_2)_3 + 3\ NH_4Cl$

Ein ähnlicher Reaktionsweg muß auch beim TPD erwartet werden.

Trifluormethylmercaptophosphoryldichlorid und Ammoniak wurden unter den verschiedensten Versuchsbedingungen miteinander umgesetzt. Sowohl in offenen Systemen (Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler) als auch in geschlossenen Systemen (abgeschmolzene Glasbomben), bei Zutropfen von TPD oder bei Aufkondensieren von NH_3 zeigt die Umsetzung einen einheitlichen Verlauf. Selbst durch Einsatz von NH_3 in extremem Über- oder Unterschuß kann der Reaktionsablauf nicht beeinflußt werden. Die Reaktion ist stark exotherm und setzt schon bei ca. -110°C ein. Neben einem weißen Feststoff treten sofort leichtflüchtige Zersetzungsprodukte auf, die abgetrennt und anschließend IR-und NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten.
Der Feststoff wurde sublimativ getrennt. Das entstandene Phosphorylamid wurde über NMR-, IR- und Massenspektren, NH_4Cl über IR- und Massenspektren sowie mit Hilfe des Neßlers Reagens (Nachweis als $(Hg_2N)J \cdot H_2O$, brauner Niederschlag) eindeutig nachgewiesen.
Die Gesamtgleichung läßt sich folgendermaßen angeben:

$$(1)\quad CF_3SP(O)Cl_2 \xrightarrow{NH_3} OP(NH_2)_3 + NH_4Cl + CF_3SH + CF_3SSCF_3$$

Die einzelnen Produkte lassen sich über folgenden Reaktionsmechanismus erklären:

(2) a.) $CF_3SP(O)Cl_2 + |NH_3 \longrightarrow CF_3SP(O)ClNH_2 + HCl$

b.) $CF_3SP(O)ClNH_2 + |NH_3 \longrightarrow CF_3SP(O)(NH_2)_2 + HCl$

c.) $CF_3SP(O)(NH_2)_2$ + od. $|NH_3 \longrightarrow \underline{CF_3SH} + \underline{OP(NH_2)_3}$; $|ClH \longrightarrow \underline{CF_3SH} + ClP(O)(NH_2)_2$

d.) $ClP(O)(NH_2)_2 + |NH_3 \longrightarrow \underline{OP(NH_2)_3} + HCl$

e.) $NH_3 + HCl \longrightarrow \underline{NH_4Cl}$

Wird Ammoniak im Überschuß eingesetzt, so kann eine Spaltung der S-P-Bindung aufgrund der großen Nucleophilie von NH_3 nicht vermieden werden. Arbeitet man mit einem Unterschuß von Ammoniak, so wird das entstehende HCl nicht mehr abgefangen (Gl.2.e.) und bewirkt ebenfalls eine Spaltung der Bindung (Gl.2.c.). Das beobachtete Disulfan CF_3SSCF_3 kann als Zersetzungsprodukt von CF_3SH interpretiert werden [107].

Der direkte Umsatz von TPD mit NH_3 ist kein geeigneter Weg CF_3S-substituierte Phosphorsäureamide herzustellen. Es tritt eine CF_3S-P-Spaltung auf, die zum Phosphorylamid $OP(NH_2)_3$ führt.

C.2.4. Aminolyse

Es wurden die Reaktionen von $R\text{-}NH_2$ und $R'_2\text{-}NH$ mit $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5 und $R' = CH_3$, C_2H_5 untersucht. Die geringere Nucleophilie gegenüber NH_3 sollte eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben. Tatsächlich konnte ein starker Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Während NH_3 schon bei ca. -110°C reagiert, ist z.B. beim $C_6H_5NH_2$ eine Temperatur von 0°C erforderlich, um die Reaktion in Gang zu setzen. Trotzdem gelang es auch bei der Aminolyse nicht die Spaltung der CF_3S-P-Bindung zu verhindern, so daß sich folgende Reaktionen ergaben:

(1) $CF_3SP(O)Cl_2$

$$+ CH_3NH_2 \xrightarrow{-HCl} OP(NHCH_3)_3 + CF_3SSCF_3$$

$$+ (CH_3)_2NH \xrightarrow{-HCl} OP(N(CH_3)_2)_3 + CF_3SSCF_3$$

$$+ C_2H_5NH_2 \xrightarrow{-HCl} OP(NHC_2H_5)_3 + CF_3SSCF_3$$

$$+ (C_2H_5)_2NH \xrightarrow{-HCl} OP(N(C_2H_5)_2)_3 + CF_3SSCF_3$$

$$+ C_6H_5NH_2 \xrightarrow{-HCl} OP(NHC_6H_5)_3 + CF_3SSCF_3$$

Alle Reaktionen verlaufen exotherm. Sämtliche Produkte [121] konnten ^{19}F-NMR-, ^{31}P-NMR-und massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

C.2.5. Reaktionen mit Stickstoffbasen ohne N-gebundenes Proton

Untersucht wurden die drei Verbindungen Trimethylamin $N(CH_3)_3$, Triethylamin $N(C_2H_5)_3$ und Pyridin. Sie zeigen analoges Verhalten zu denen in C.2.3. und C.2.4. behandelten Verbindungsklassen. Es konnten auch hier keine CF_3S-P-substituierten Stickstoffverbindungen isoliert werden. Im ^{19}F-NMR erhält man als einziges Endprodukt das Signal für CF_3SSCF_3, dem Spaltungsprodukt der S-P-Bindung. Das anfangs klare, ungefärbte Reaktionsgemisch zeigte nach kurzer Zeit eine gelbliche Färbung und ging dann in eine braune, hochviskose Substanz über, die sich jeder Identifizierung und Aufarbeitung widersetzte. Selbst bei tiefen Temperaturen (-20°C) und mit Pentan stark verdünnten Proben, konnten bei Trimethyl- und Triethylamin nur intermediär NMR-spektroskopisch Verbindungen nachgewiesen werden, die aufgrund ihrer P-F-Kopplung als $CF_3SP(O)$-N-Verbindungen angesehen werden konnten. Temperaturerhöhungen oder längeres Stehenlassen führten auch hier zu Polymerisation und Abspaltung der CF_3S-Gruppen. Beim Pyridin wurde eine solche Zwischenstufe nicht beobachtet.

(1) $CF_3SP(O)Cl_2 + N(CH_3)_3 \longrightarrow$ [Zwischenprodukt: ^{19}F-NMR: 36 ppm; ^{31}P-NMR: 2,2 ppm; $J_{(P-F)} = 6,5$ H] $\longrightarrow$ Polymerisat + CF_3SSCF_3

(2) $CF_3SP(O)Cl_2 + N(C_2H_5)_3 \longrightarrow$ [Zwischenprodukt: ^{19}F : 35,8 ppm; ^{31}P : 2,3 ppm; $J_{(P-F)} = 7$ Hz] $\longrightarrow$ Polymerisat + CF_3SSCF_3

Aus den obengenannten Ergebnissen muß der Schluß gezogen werden, daß es offensichtlich nicht möglich ist, eine CF_3S-P-N-Bindung durch direkte Substitution am Phosphor zu synthetisieren. Der eingesetzte Stickstoff erwies sich in allen Fällen als zu nucleophil, um eine partielle Substitution wie bei den Alkoholen zu ermöglichen. Es ist fraglich, ob eine CF_3S-P-N-Bindung überhaupt stabil ist. Aus der Literatur ist kein Beispiel bekannt. Bei allen Molekülen, die eine solche Gruppierung aufweisen, ist die Perfluormethylmercapto-Gruppe am Stickstoff gebunden [108].

C.2.6. Reaktionen mit Säuren

Da TPD, wie in C.2.1. beschrieben, hydrolyseempfindlich ist, können nur Reaktionen mit wasserfreien Säuren untersucht werden, da andernfalls immer eine Hydrolyse als Nebenreaktion stattfindet. Es wurden folgende wasserfreie Säuren

untersucht: Salzsäure, Essigsäure und Schwefelsäure.

C.2.6.1. Salzsäure

Eingehende Untersuchungen [113] zeigen, daß bei der Reaktion zwischen $P(O)Cl_3$ und gasförmiger Salzsäure, die zu 3% mit ^{37}Cl markiert ist, außer einem Isotopenaustausch keine Veränderung der Edukte beobachtet werden kann. Das CF_3-Analogon von TPD, das Trifluormethylphosphonsäuredichlorid bildet dagegen ein instabiles HCl-Addukt [114].

Bei der Reaktion von TPD und HCl wurde TPD in Ether vorgelegt und getrocknetes, gasförmiges HCl bis zur Sättigungskonzentration bei - 100°C eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend während des langsamen Erwärmens bis auf Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte innerhalb der Reaktionszeit von ca. 5 Stunden keine Veränderung beobachtet werden. Selbst bei Erhitzen auf 60°C fand keine Reaktion statt. Nach Beendigung der Reaktion wurden beide Edukte unzersetzt isoliert.

TPD zeigt ein dem Phosphorylchlorid analoges Verhalten und bildet kein HCl-Addukt, wie es beim $CF_3P(O)Cl_2$ beobachtet wird.

C.2.6.2. Essigsäure

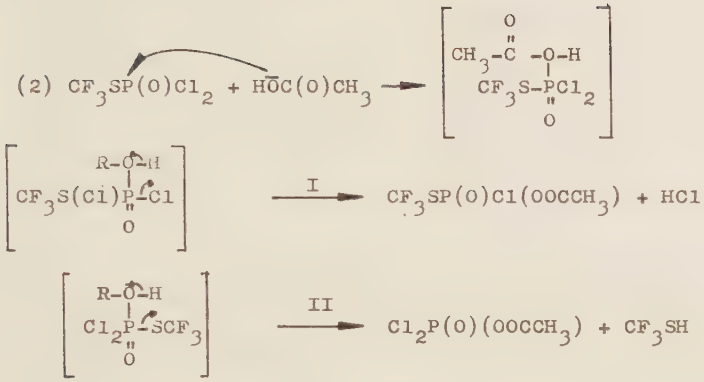
Die entsprechenden Reaktionen mit $P(O)Cl_3$ und $CF_3P(O)Cl_2$ sind in der Literatur nicht beschrieben. Bei der Umsetzung von TPD mit CH_3COOH lassen sich zwei Reaktionswege unterscheiden.

1.) Bei Einsatz von Eisessig im Überschuß erhält man im ^{19}F-NMR-Spektrum nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden bei 40°C neben einem kleinen Signal für CF_3SH (31,61 ppm) ein neues Dublett bei 34,37 ppm, $J_{(P-F)} = 9,5$ Hz. TPD ist unter HCl-Abspaltung vollständig umgesetzt. Folgende Reaktion läßt sich formulieren:

(1) $CF_3SP(O)Cl_2 + 2\ CH_3COOH \longrightarrow CF_3SP(O)(OOCCH_3)_2 + 2\ HCl$

Das ebenfalls entstehende CF_3SH läßt sich über eine konkurrierende Substitution am intermediär gebildeten Zwischenprodukt erklären (Gl. 2.II).

2.) Setzt man TPD im Überschuß ein und verfolgt den Reaktionsverlauf, so entsteht zuerst ein Dublett, das zwischen Edukt und Produkt liegt (33,91 ppm, $J_{(P-H)} = 9,5$ Hz). Im Verlauf der Reaktion nimmt dieses zugunsten des Produktes wieder ab. Daneben entsteht CF_3SH. Das neue Signal läßt sich durch die Bildung von $CF_3SP(O)Cl(OOCCH_3)$ erklären.



Das in Reaktionsschritt (2) I gebildete Produkt reagiert dann in einem weiteren Reaktionsschritt zu dem in Gl.(1) angegebenen Endprodukt ab. Sämtliche Verbindungen konnten eindeutig NMR- und massenspektroskopisch identifiziert werden. Eine Bildung von $CF_3SP(O)(OH)_2$ und Essigsäureanhydrid kann aufgrund der ^{31}P-NMR-Daten ausgeschlossen werden (s. C.2.1.3.).

	^{19}F-NMR	^{31}P-NMR
$CF_3SP(O)Cl(OOCCH_3)$	33,91 ppm J_{P-F} = 9,5 Hz (D)	12,15 ppm J_{P-F} = 9,5 Hz (Q)
$CF_3SP(O)(OOCCH_3)_2$	34,61 ppm J_{P-F} = 9,5 Hz (D)	11,34 ppm J_{P-F} = 9,5 Hz (Q)

Beide Verbindungen konnten in Substanz nicht isoliert werden, da sie bei der Aufarbeitung starke Umlagerungs- bzw. Zersetzungstendenzen zeigten. Ähnlich dem Trifluormethylmercaptophosphorsäurediethylester (s.C.2.2.3.) spaltet sich SCF_2 aus dem Molekül ab. Offensichtlich reagieren Substanzen mit zwei über Sauerstoff ans Phosphor gebundenen C-Atomen bevorzugt über diesen Mechanismus.

(3) $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2 \longrightarrow FP(O)(OC_2H_5)_2 + SCF_2$

(4) $CF_3SP(O)(OOCCH_3)_2 \longrightarrow FP(O)(OOCCH_3)_2 + SCF_2$

Das gemeinsame Strukturelement ist die in Gl.5 angegebene Gruppierung.

(5) $CF_3S\text{-}P(O)(\text{-}O\text{-}C\text{-}C)_2 \xrightarrow{-SCF_2} F\text{-}P(O)(\text{-}O\text{-}C\text{-}C)_2$

Die für die Monofluorverbindung gemessenen NMR-Werte stimmen gut mit den in der Literatur [115] angegebenen überein. Das Abweichen der ^{31}P-Werte läßt sich aufgrund der besonderen Elektronenstruktur des Acetatrestes erklären.

NMR-Werte für $FP(O)(OOCCH_3)_2$

Gemessene Werte	Literaturwerte
^{19}F: 76,42 ppm	87,0 ppm
^{31}P: -6,87 ppm	44,0 ppm
Dublett	Dublett
Kopplungskonstante J_{P-F} 928 Hz	ca. 1000 Hz

Die Literaturwerte beziehen sich auf das Strukturelement $FP(O)(O-)_2$.

Die Gesamtreaktion von TPD mit CH_3COOH läßt sich folgendermaßen formulieren:

(6) $CF_3SP(O)Cl_2 + CH_3COOH \longrightarrow CF_3SP(O)Cl(OOCCH_3) \xrightarrow{CH_3COOH}$

$CF_3SP(O)(OOCCH_3)_2 \xrightarrow{-SCF_2} FP(O)(OOCCH_3)_2$

C.2.6.3. Schwefelsäure

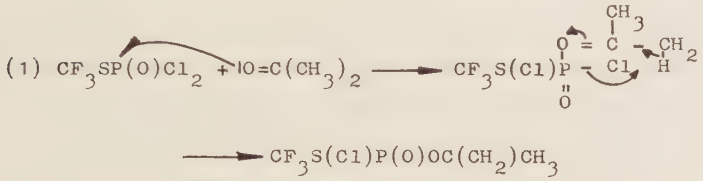
Die Behandlung von TPD mit wasserfreier H_2SO_4 führt zu einer vollständigen, oxidativen Zerstörung. Als Endprodukt erhält man eine braunschwarze, hochviskose Masse, die sich jeglicher Identifizierung entzieht. Die starke oxidative Wirkung läßt sich durch Verdünnung der Säure nicht vermindern, da hierbei die schon erwähnten Nebenreaktionen mit H_2O auftreten.

C.2.7. Reaktion mit Aceton

Die Reaktion einer Ketofunktion mit TPD wurde am Beispiel des Acetons $CH_3C(O)CH_3$ untersucht. Aufgrund von NMR-spektroskopischen Messungen lassen sich folgende Aussagen machen:

Die relativ große Nucleophilie der Carbonylfunktion bewirkt eine große Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion setzt unter HCl-Entwicklung schon bei Raumtemperatur ein und bewirkt eine Gelbfärbung der Lösung. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden ist die Färbung tief rotbraun. Im ^{19}F-NMR-Spektrum beobachtet man zuerst ein Signal bei 34,8 ppm (D) mit einer Kopplungskonstante von 9 Hz. Kurz danach treten, genau wie bei der Hydrolyse (C.2.1.1.), Signale bei 33,95 ppm (M) auf, die auf eine Polymerisierung schließen lassen. Bei der Aufarbeitung nimmt dieses Multiplett auf Kosten des neu entstandenen Dubletts zu.
Nach Abtrennung des Lösungsmittels bleibt eine dunkelbraune, hochviskose Substanz, die, wie aus NMR-, IR- und massenspektroskopischen Untersuchungen hervorging, noch CF_3S-Gruppierung aufweist.
Es ergibt sich ein ähnlicher Reaktionsablauf wie bei der stöchiometrischen Hydrolyse; die Polymerisierung tritt noch schneller ein.

Folgender Reaktionsmechnaismus läßt sich postulieren:



Der zweite Reaktionsschritt führt dann zum disubstituierten Produkt, das anschließend polymerisiert. Der Vorgang läßt sich leicht über die gebildete Doppelbindung erklären. Folgende NMR-Werte konnten bestimmt werden:

	^{19}F-NMR	^{31}P-NMR
$CF_3SP(O)(OC(CH_2)CH_3)_2$	34,86 ppm J_{P-F}= 8,6 Hz (D)	11,66 ppm J_{P-F}= 8,6 Hz (Q)
Polymerisat	33,8 ppm Multiplett	10,07 ppm

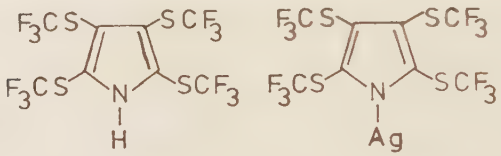
C.2.8. Reaktionen mit trifluormethylmercapto-substituierten Verbindungen

Die Anzahl der Titelverbindungen ist so groß, daß im Rahmen dieser Arbeit nur an einigen ausgewählten Beispielen die Reaktionen mit TPD untersucht werden konnten. Eine grobe Einteilung der Trifluormethylmercapto-Verbindungen läßt sich angeben, wenn man zwischen den Derivaten,

die sich aus der organischen Chemie ableiten und denen, die als Ausgangssubstanzen rein anorganische Verbindungen haben, unterscheidet.

Als Vertreter der ersten Gruppe wurden das zu den Heterocyclen gehörende Tetrakis(Trifluormethylmercapto)pyrrol (TTP) (I) und dessen Silbersalz (TTP-Ag) (II) untersucht.

Abb. 17



(I) (II)

Als Vertreter der anorganischen Gruppe wurden die Reaktionen mit den substituierten Aminen Trifluormethylmercaptoamin (MA), Bis(Trifluormethylmercapto)amin (DA) und Tris(Trifluormethylmercapto)amin (TA) untersucht.

C.2.8.1. Reaktionen mit TTP und TTP-Ag [116]

TTP ist eine Verbindung, deren chemische Eigenschaften stark von den vier CF_3S-Gruppen bestimmt werden. Wegen des stark elektronenziehenden Effekts der Trifluormethylmercapto-Gruppen ist die sonst zu beobachtende Acidität des stickstoffgebundenen Protons fast ganz verschwunden. Ebenso sollte die Nucleophilie des Stickstoffatoms aufgrund der Aromatizität und der Elektronenegativität der CF_3S-Gruppen gering sein, so daß die Reaktion

(1) $$TPD + 2\ (CF_3S)_4C_4NH \longrightarrow CF_3SP(O)\left[NC_4(SCF_3)_4\right]_2 + 2\ HCl$$

wenn überhaupt, nur unter drastischen Reaktionsbedingungen ablaufen sollte.

Tatsächlich gelang eine Synthese der unter(1) angegebenen Substanz nicht. Selbst bei Temperaturen um 140°C über 60 Stunden zeigten sich im NMR-Spektrum intermediär nur einige Signale, die aber die 1%-Grenze nicht überschritten und deshalb keine Aussgagekraft hatten. Auf den Einsatz von HCl-Fängern, die die Reaktion beschleunigen, mußte in Hinblick auf ihre Nucleophilie verzichtet werden, da sie bevorzugt am Phosphoratom des TPD angreifen (s.C.2.5.).

TTP-Ag reagiert mit PX_3 unter Abspaltung von AgX. Bei der Reaktion von TPD und TTP-Ag zeigten sich dagegen keine Reaktionsprodukte. Selbst nach 24stündigem Erhitzen auf 100°C konnten nur die Edukte isoliert werden. Offensichtlich reicht die verbliebene Basizität des Stickstoffs nicht aus, um eine Substitution am Phosphor zu bewirken. In beiden Fällen konnte eine $CF_3SP(O)$-N-Gruppierung nicht synthetisiert werden.

C.2.8.2. Reaktionen mit $(CF_3S)_{3-n}NH_n$ (n=0-2)

Die Schwierigkeit eine CF_3S-P(O)-N-Gruppierung zu synthetisieren besteht offensichtlich darin, die Nucleophilie des angreifenden Stickstoffs im Aktivierungsschritt so zu steuern, daß eine Substitution ohne Abspaltung der CF_3S-Gruppe stattfindet. Bei sämtlichen Reaktionen, die in C.2.3.-5. beschrieben werden, ist die Basizität des Stickstoffs so groß, daß sämtliche Substituenten am Phosphor ausgetauscht werden. Setzt man dagegen den stark desaktivierten Stickstoff des TTPs ein, so findet keine Substitution statt.

Mit den CF_3S-substituierten Aminen sollte eine Substanzklasse zur Verfügung stehen, bei der die Nucleophilie durch den sukzessiven Einbau von Trifluormethylmercapto-Gruppen stetig abnimmt.

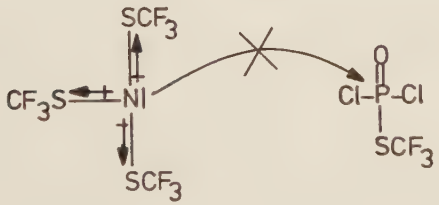
Stärke der Nucleophilie

$$NH_3 \gg H_2NSCF_3 > HN(SCF_3)_2 > N(SCF_3)_3$$

C.2.8.2.1. Reaktion mit $(CF_3S)_3N$ (TA) [117;118]

TA stellt die schwächste Base dieser Verbindungsklasse dar. Deshalb ist es nicht überraschend, daß trotz drastischster Versuchsbedingungen (bis 150°C) keine Reaktion zwischen $(CF_3S)_3N$ und $CF_3SP(O)Cl_2$ auftrat. Die Desaktivierung des freien Elektronenpaares ist durch die Dreifachsubstitution so groß, daß die Nucleophilie für einen Angriff auf das Phosphoratom nicht mehr ausreicht. Dieser in der Literatur beschriebene Effekt [119] konnte bestätigt werden.

Abb. 18



C.2.8.2.2. Reaktion mit $(CF_3S)_2NH$ (DA)[117;120]

Die Reaktion verläuft analog der Reaktion mit $(CF_3S)_3N$. Neben einigen nicht näher untersuchten Zersetzungsprodukten konnte kein gewünschtes Produkt nachgewiesen werden.

(2) $CF_3SP(O)Cl_2 + (CF_3S)_2NH \longrightarrow$ keine Reaktion

Der elektronenziehende und desaktivierende Effekt der beiden CF_3S-Gruppen ist immer noch stark genug, um eine Reaktion zu verhindern. Die Aktivierungsenergie für die Zwischenverbindung (s. Abb.4) ist zu groß, als daß sie bei Reaktionstemperaturen von 150°C aufgebracht werden könnte.

C.2.8.2.3. Reaktion mit CF_3SNH_2 (MA) [3;117;118;120]

Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Reaktionen fand bei der Zugabe von MA zu in Ether vorgelegtem TPD eine Reaktion bei Raumtemperatur statt. Schon nach kurzer Zeit trübte sich die Lösung und nach Erhitzen am Rückfluß (50°C) fiel ein weißer Niederschlag aus.
Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 4stündigem Erhitzen erhielt man ein Spektrum mit 6 Signalgruppen.

1.) Dublett bei 33,33 ppm (J_{P-F}= 10 Hz)
unumgesetztes Edukt $CF_3SP(O)Cl_2$, Intensität: 0,48 (MA=1)

2.) Signalgruppe mit 3 Dubletts, die nur als intermediäres Produkt auftritt.

35,19 ppm (J_{P-F} = 9 Hz) $CF_3SP(O)(NH_2)_2$ (A)

35,51 ppm (J_{P-F} = 9 Hz) $CF_3SP(O)ClNH_2$ (B)

35,85 ppm (J_{P-F} = 8 Hz) $CF_3SP(O)ClNHSCF_3$ (C)

Intensitätsverteilung: (A): (B): (C) = 1: 2: 0,5

Die Gesamtintensität beträgt 0,2. Nach vollständigem Umsatz sind alle Produkte verschwunden.

3.) Singulett bei 46,4 ppm CF_3SSCF_3 Intensität 0,1

4.) Singulett bei 49,6 ppm CF_3SCl Intensität 0,08

5.) Singulett bei 54,68 ppm $(CF_3S)_2NH$ Intensität 0,88

6.) Singulett bei 57,0 ppm CF_3SNH_2 Intensität 1,0

Nach 22 Stunden war das gesamte TPD umgesetzt. Neben wenig Disulfan war nur noch $(CF_3S)_2NH$ vorhanden.

Folgende Reaktionsschritte lassen sich formulieren:

$$\underline{MA} + \underline{CF_3SP(O)Cl_2} \longrightarrow CF_3SP(O)ClNHSCF_3 + HCl$$

$$\underline{MA} + HCl \longrightarrow CF_3SCl + NH_3$$

$$\underline{MA} + CF_3SCl \longrightarrow \underline{(CF_3S)_2NH} + HCl$$

$$CF_3SP(O)ClNHSCF_3 + HCl \longrightarrow CF_3SP(O)Cl(NH_2) + \underline{CF_3SCl}$$

$$CF_3SP(O)Cl(NH_2) + NH_3 \longrightarrow CF_3SP(O)(NH_2)_2 + HCl$$

$$CF_3SP(O)(NH_2)_2 + HCl \longrightarrow \underline{HP(O)(NH_2)_2} + \underline{CF_3SCl}$$

---

(1) $3\ CF_3SNH_2 + CF_3SP(O)Cl_2 \longrightarrow (CF_3S)_2NH + HP(O)(NH_2)_2 + 2S_3$

Das ebenfalls auftretende Disulfan muß als Zersetzungsprodukt angesehen werden und geht nicht direkt in den Reaktionszyklus ein. Sämtliche Reaktionsprodukte konnten eindeutig über ^{19}F-NMR- und IR-Spektren identifiziert werden.

Die Diamidophosphorigsäure $HP(O)(NH_2)_2$ wurde durch Massenspektren und Analogreaktionen zu Thorpe und Tutton [122] identifiziert.

Eine weitere Tatsache, die für den oben skizzierten Reaktionsmechanismus spricht, ist die Stöchiometrie der Reaktion. Nur im Verhältnis TPD/MA von 1/3 findet eine vollständige Umsetzung zu DA statt. Sowohl die Lage als auch die Kopplungskonstanten stimmen mit den erwarteten Werten überein. Die intermediär gebildeten Verbindungen können nicht isoliert werden, da sie nach Verbrauch von TPD vollständig zur Diamidophosphorigsäure abreagieren.

Die Synthese einer $CF_3SP(O)N$-Gruppierung gelingt auch durch die stufenweise veränderte Nucleophilie des Stickstoffatoms nicht. Die Zwischenverbindungen zerfallen unter Abspaltung von $HP(O)(NH_2)_2$ und CF_3SCl. Das Sulfenylchlorid reagiert dann zum beobachteten Endprodukt $(CF_3S)_2NH$ ab. TPD wird nur im ersten Reaktionsschritt nucleophil substituiert. Über die Abspaltung von CF_3SCl wirkt es dann sulfenylierend.
Verallgemeinernd läßt sich folgendes formulieren:

$$(2)\quad CF_3SNH_2 \xrightarrow{CF_3SP(O)Cl_2} (CF_3S)_2NH$$

C.2.9. Reaktionen mit MCl_3, $M'Cl_5$ (M = Al, B, M' = Sb)

Die Reaktionen von $P(O)Cl_3$ mit BCl_3 [123-127], $AlCl_3$ [128-130] und $SbCl_5$ [128,130-134] sind gut untersucht. Als Reaktionsprodukte erhält man jeweils Feststoffe, denen folgende Strukturen zugeschrieben werden:

$P(O)Cl_3 \cdot MCl_3$ bzw. $P(O)Cl_2^+ \; MCl_4^-$

Für $CF_3P(O)Cl_2$ sind die analogen Reaktionen nicht untersucht worden.

C.2.9.1. Reaktionen mit BCl_3 und $SbCl_5$

Sowohl BCl_3 als auch $SbCl_5$ zeigen heftige Reaktionen mit TPD, die bei -90°C einsetzen. Es entstehen, ähnlich wie beim $P(O)Cl_3$, weiß-gelbliche Feststoffe in der Gasphase, die extrem unbeständig sind. Vakuum und Temperaturen über -40°C (BCl_3) bzw. -5°C ($SbCl_5$) bewirken einen Zerfall in die Ausgangsverbindungen. Der Einsatz von Lösungsmitteln zeigt den gleichen Effekt. Aus diesen Gründen ist eine präparative Handhabung der Substanzen unmöglich. Wegen der großen Analogie zu $AlCl_3$ (s.C.2.9.2.) können aber folgende instabile Reaktionsprodukte postuliert werden.

(1) $CF_3SP(O)Cl_2 + BCl_3 \longrightarrow CF_3SP(O)Cl^+ \; BCl_4^-$

(2) $CF_3SP(O)Cl_2 + SbCl_5 \longrightarrow CF_3SP(O)Cl^+ \quad SbCl_6^-$

C.2.9.2. Reaktion mit $AlCl_3$

Im Gegensatz zu den in C.2.9.1. beschriebenen Umsetzungen ist die Reaktion zwischen TPD und Aluminiumtrichlorid weniger heftig. Tropft man bei Raumtemperatur in Ether gelöstes $AlCl_3$ zu einer Lösung von TPD in Ether, so trübt sich das Reaktionsgemisch nach kurzer Zeit. Nach einem halbstündigen Erhitzen auf Siedetemperatur und anschließendem Abkühlen auf 0°C erhält man einen weißen, hydrolyseempfindlichen Feststoff, der unter Luftausschluß stabil ist. Die Substanz konnte isoliert und charakterisiert werden. Aufgrund des im Massenspektrum auftretenden Bruchstücks m/e = 167 mit einer Cl-Isotopenverteilung von 4 Chloratomen läßt sich folgende Struktur angeben:

$$CF_3SP(O)Cl^+ \quad AlCl_4^-$$

Die Ausbeute beträgt 95% bezogen auf eingesetztes TPD.

In der Reihe $AlCl_3$, BCl_3 und $SbCl_5$ ist $CF_3SP(O)Cl_2 \cdot AlCl_3$ ein stabiler Feststoff mit definiertem Schmelzpunkt. Die BCl_3- und $SbCl_5$-Derivate lassen sich dagegen in Substanz nicht isolieren.

C.2.10. Reaktion mit Ag_2O

Die Reaktion von perfluormethyl-substituierten Phosphorchloriden mit Silber(I)oxid unter Bildung der entsprechenden Salze der Phosphorsäure ist bekannt [135]. Überträgt man die Reaktion auf TPD, so läßt sich das Silbersalz der Perfluormethylmercaptophosphorsäure $CF_3SP(O)(OAg)_2$ postulieren.
Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, findet eine solche Reaktion nicht statt.

(1) $CF_3SP(O)Cl_2 + 2Ag_2O \not\longrightarrow CF_3SP(O)(OAg)_2 + 2\ AgCl$

Neben dem entstandenen AgCl konnte als einzige fluorierte Verbindung nur $AgSCF_3$ nachgewiesen werden. Das heißt, TPD wirkt hier, genau wie bei der Reaktion mit CF_3SNH_2 (s.C.2.8.2.3.), sulfenylierend. Silber(I)oxid ist zu basisch, so daß eine Spaltung der P-S-Bindung stattfindet. Daneben entstehen nicht näher untersuchte $(PO)_x$-Verbindungen.

(2) $CF_3SP(O)Cl_2 + Ag_2O \longrightarrow AgSCF_3 + AgCl + (PO)_x$

C.3. Darstellung von Trifluormethylmercaptothiophosphoryl-dichlorid (TTD) $CF_3SP(S)Cl_2$

Sowohl das Schwefelanalogon des $P(O)Cl_3$, das Thiophosphoryl-chlorid $P(S)Cl_3$, als auch die entsprechende Schwefelverbindung des $CF_3P(O)Cl_2$, das Trifluormethylthiophosphonsäuredichlorid $CF_3P(S)Cl_2$ sind bekannt. Die Darstellung erfolgt gemäß

(1) $PCl_5 + H_2S \longrightarrow P(S)Cl_3 + 2\ HCl$ [136)]

bzw.

(2) $CF_3PCl_2 + S \xrightarrow{Al_2Cl_6} CF_3P(S)Cl_2$ [136 a)]

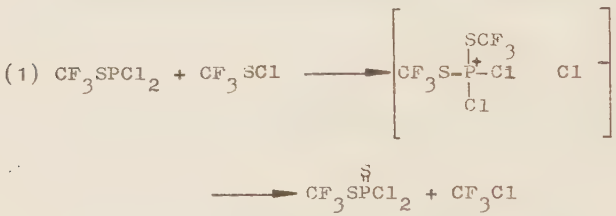
Weder das in Gleichung (1) noch das in Gleichung (2) beschriebene Verfahren konnte aus den in C.2.1.1. und C.2.9. diskutierten Gründen zur Darstellung von $CF_3SP(S)Cl_2$ verwendet werden.

Folgende Synthesewege wurden untersucht:

1. Arbuzov-Umlagerung mit CF_3SPCl_2
2. Arbuzov-Umlagerung mit CH_3SPCl_2
3. Nucleophile Substitution durch $Hg(SCF_3)_2$
4. Sauerstoff/Schwefelaustausch durch P_2S_5, B_2S_3
5. Reaktion mit $P(S)Cl_3$

C.3.1. Arbuzov-Umlagerung mit CF_3SPCl_2

Das Trifluormethylmercaptodichlorphosphan [4,11] ist ein Perfluorthioester, der, analog den in C.1.2.2. beschriebenen Michaelis-Arbuzov-Umlagerungen, mit CF_3SCl folgende Reaktion zeigen sollte:



(1) $CF_3SPCl_2 + CF_3SCl \longrightarrow [CF_3S-\overset{\overset{SCF_3}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{P}}-Cl \quad Cl] \longrightarrow CF_3\overset{\overset{S}{\|}}{S}PCl_2 + CF_3Cl$

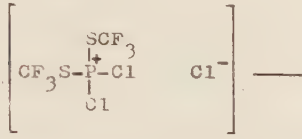
Die Versuche wurden in NMR-Röhrchen durchgeführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Edukte wurden in den verschiedensten Mengenverhältnissen miteinander umgesetzt. In keinem Fall konnte ein Hinweis auf das gewünschte Produkt gefunden werden. Vielmehr erschien direkt nach Reaktionsbeginn im ^{19}F-NMR-Spektrum ein Signal bei 34,7 ppm, das $(CF_3S)_2PCl$ zugeordnet werden kann. Bei längerer Reaktionszeit nahm dieses zugunsten eines Signals bei 46,3 ppm (CF_3SSCF_3) ab.

Die Gesamtreaktion läßt sich folgendermaßen angeben:

(2) $CF_3SPCl_2 + CF_3SCl \longrightarrow (CF_3S)_2PCl + Cl_2$

$\longrightarrow CF_3SSCF_3 + PCl_3$

Es entsteht offensichtlich intermediär eine Phosphonium-Zwischenstufe, die aber nicht unter Abspaltung von CF_3Cl, sondern unter Eliminierung von Cl_2 abreagiert.

(3)  $\longrightarrow (CF_3S)_2PCl + Cl_2$

Das entstandene Chlor wirkt unter Abspaltung von CF_3SSCF_3 chlorierend.

(4) $(CF_3S)_2PCl + Cl_2 \longrightarrow PCl_3 + CF_3SSCF_3$

C.3.2. Arbuzov-Umlagerung mit CH_3SPCl_2

Winkler beschreibt eine Arbuzov-Reaktion von CF_3SCl mit CH_3OPCl_2 (s.C.1.1.3.). Eine entsprechende Reaktion mit der Thio-Verbindung läßt sich folgendermaßen formulieren:

(5) $CH_3SPCl_2 + CF_3SCl \longrightarrow CF_3SP(S)Cl_2 + CH_3Cl$

Die Thiophosphorigsäureesterdichloride sind durch eine Umsetzung der entsprechenden Alkylthiole mit PCl_3 zugänglich [137].

(6) $R\text{-}SH + PCl_3 \longrightarrow RSPCl_2 + HCl$

CH_3SPCl_2 wurde ausgehend von käuflich erhältlichem Methanthiol CH_3SH nach einem Verfahren von Fritzowsky, Lutz und Goubeau [138] hergestellt.
Größte Vorsicht ist beim Umgang mit CH_3SH geboten, da die Geruchsschwelle dieser sehr toxischen und sehr unangenehm riechenden Verbindung bei 0,02 ppb liegt.
Die physikalischen Literaturdaten konnten bestätigt werden.

Bei der direkten Umsetzung von CH_3SPCl_2 mit CF_3SCl konnten nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden im ^{19}F-NMR-Spektrum 3 Signale (Singuletts) beobachtet werden. Wegen der fehlenden CF_3SP-Kopplung konnte die Bildung des gewünschten Thio-Produktes ausgeschlossen werden.

46,56 ppm, CF_3SSCF_3; 49,66 ppm, CF_3SCl; 47,36 ppm (S)

Das unbekannte, bei 47,36 ppm auftretende Signal kann der Verbindung $CF_3SCH_2SPCl_2$ zugeordnet werden. Sie konnte isoliert und aufgrund von IR-, NMR-, Massenspektren, Dampfdruckkurve und Analyse eindeutig charakterisiert werden.
(Trifluormethylmercaptomethylenmercapto)dichlorphosphan ist eine glasklare, leichtbewegliche, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die sich selbst unter Schutzgasatmosphäre bei längerem Stehenlassen unter Abscheidung von Feststoff zersetzt.

Bei der Reaktion findet also keine Arbuzov-Umlagerung statt, sondern das Schwefelatom des CF_3SCl geht mit dem Kohlenstoff des CH_3SPCl_2 unter Abspaltung von HCl eine Bindung ein.

(7) $CH_3SPCl_2 + CF_3SCl \longrightarrow CF_3SCH_2SPCl_2 + HCl$

Eine koordinative P-S-Bindung kann auf diese Weise nicht synthetisiert werden.

C.3.3. Nucleophile Substitution durch $Hg(SCF_3)_2$

Eine weitere theoretische Möglichkeit TTD zu synthetisieren war der Weg über eine schon bestehende P-S-Bindung. Hierfür bot sich $P(S)Cl_3$ an, das mit $Hg(SCF_3)_2$ als Sulfenylierungsagenz umgesetzt wurde. Die Reaktion wurde unter den unterschiedlichsten Bedingungen durchgeführt. In keinem Fall konnte ein Hinweis auf TTD gefunden werden. Als Reaktionsprodukte traten Disulfan, unumgesetztes $Hg(SCF_3)_2$, $Hg(SCF_3)Cl$ und $HgCl_2$ neben nicht näher untersuchten fluorhaltigen Zersetzungsprodukten auf.

C.3.4. Sauerstoff / Schwefelaustausch durch P_4S_{10} und B_2S_3

In der Literatur stellt der Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff einen eleganten Syntheseweg zur Darstellung

entsprechender Thiophosphoryl-Verbindungen oder Phosphansulfide dar [8]. Als Austauschreagenzien verwendet man P_4S_{10}, $P_4S_{10}{\cdot}AlCl_3$ oder B_2S_3.

Die Reaktion zwischen TPD und P_4S_{10} bzw. B_2S_3 zeigte einen einheitlichen Verlauf, wie durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt wurde. $P_4S_{10}{\cdot}AlCl_3$ konnte aus den in C.2.9. erwähnten Gründen nicht eingesetzt werden.

Bei Reaktionstemperaturen bis zu 100°C war keine Veränderung der Reaktionspartner zu beobachten. Erst bei 150°C tauchten neue NMR-Signale auf, die aber weder reproduzierbar noch eindeutig zuzuordnen waren. Ein direkter Sauerstoff/Schwefelaustausch gelang nicht.

(8) $CF_3SP(O)Cl_2$ + $\begin{matrix} P_4S_{10} \\ \text{od.} \\ B_2S_3 \end{matrix}$ $\xrightarrow{\times}$ $CF_3SP(S)Cl_2$

C.3.5. Reaktion mit $P(S)Cl_3$

Die Reaktion zwischen TPD und $P(S)Cl_3$ zeigte einen einheitlichen, reproduzierbaren Verlauf. In Abhängigkeit von der Menge des eingesetzten Thiophosphorylchlorids waren Reaktionszeiten zwischen 90 und über 300 Stunden erforderlich, um zum Endprodukt zu gelangen. Die optimale Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich bei 125°C und einem

4-fachen Überschuß an $P(S)Cl_3$. (Eine größere Reaktionsgeschwindigkeit konnte durch einen größeren Überschuß an $P(S)Cl_3$ erzielt werden, machte eine präparative Trennung aber unmöglich).

Die Reaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$(9)\quad CF_3SP(O)Cl_2 + P(S)Cl_3 \longrightarrow CF_3SP(S)Cl_2 + P(O)Cl_3$$

Ein analytisches Verfahren, mit dem es möglich war, sämtliche vier Reaktionspartner gleichzeitig zu verfolgen, ist die analytische Gaschromatographie (Säule: OV 101, 10% auf Chromosorb P-NAW, 45-60 mesh, He 100 ml/min, 130°C, 6,8 m).

In Abbildung 19 sind die erhaltenen Spektren wiedergegeben+.

Abb. 19 Gaschromatogramm der Reaktion $CF_3SP(O)Cl_2$ + $P(S)Cl_3$

+Für die Aufnahme der analytischen Spektren sowie für die präparative Trennung danke ich Herrn Dr. H. Borowski und Herrn J. Vedder recht herzlich.

Die Signale lassen sich eindeutig zuordnen. Das am Anfang der Reaktion vorhandene TPD(2) setzt sich mit $P(S)Cl_3$(1) unter Bildung von $P(O)Cl_3$(4) zum erwarteten $CF_3SP(S)Cl_2$(3) um. Nach 90 Stunden ist kein Edukt mehr vorhanden, nur

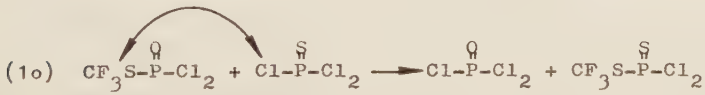
noch die Thioverbindung und Phosphorylchlorid. Diese Ergebnisse konnten durch vergleichende NMR-und Massenspektren verifiziert werden.

MS: m/e = 234 $CF_3SP(S)Cl_2$ (2 Cl-Isotopenverteilung)
152 $P(O)Cl_3$ (3 Cl-Isotopenverteilung)

^{19}F-NMR: neues Signal bei 36,62 ppm (D), $CF_3SP(S)Cl_2$
Kopplungskonstante J_{P-F} = 8,5 Hz

^{31}P-NMR: neues Signal bei 33,38 ppm (Q), $CF_3SP(S)Cl_2$
Kopplungskonstante J_{P-F} = 8,5 Hz
neues Signal bei 4,5 ppm (S), $P(O)Cl_3$

Aufgrund der vorher diskutierten Ergebnisse läßt sich folgender Mechanismus postulieren:



(1o) $CF_3S-\overset{O}{\overset{\|}{P}}-Cl_2 + Cl-\overset{S}{\overset{\|}{P}}-Cl_2 \longrightarrow Cl-\overset{O}{\overset{\|}{P}}-Cl_2 + CF_3S-\overset{S}{\overset{\|}{P}}-Cl_2$

Es findet kein Sauerstoff/Schwefelaustausch statt, sondern die CF_3S-Gruppe des TPDs wandert unter Chloraustausch zum Phosphoratom des $P(S)Cl_3$. Diese Reaktion kann man nach der Paraelementbeziehung als Halogen/Parahalogenaustausch klassifizieren.

Die präparative Trennung des chemisch und physikalisch sehr ähnlichen Reaktionsgemisches gelangt mit Hilfe der Gaschromatographie (Säule: SE 52, 10% auf Chromosorb P-NAW 45-60 mesh, Helium 100 ml/min, 130°C, ø 6 mm, 3 m). Die Ausbeute beträgt 50% bezogen auf TPD. Die Substanz konnte eindeutig charakterisiert werden.

Die Reaktion von TPD mit $P(S)Cl_3$ ist ein Weg zur präparativen Darstellung von Trifluormethylmercaptothiophosphoryldichlorid (TTD). Sämtliche anderen vorher diskutierten Umsetzungen führen nicht zum gewünschten Ergebnis.

C.4. Reaktionen mit TTD

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Hydrolyse und Alkoholyse von TTD diskutiert. Genau wie bei $CF_3SP(O)Cl_2$ handelt es sich bei diesen Reaktionen um eine nucleophile Substitution mit einem "Intimate-Mechanismus" assoziativer Art. Auf eine präparative Isolierung der entstehenden Produkte mußte wegen der geringen zur Verfügung stehenden Ausgangssubstanz verzichtet werden. Im Mittelpunkt des Interesses stand die vergleichende Betrachtung zum TPD. Als bestes analytisches Hilfsmittel erwies sich auch hier wiederum die NMR-Spektroskopie.

C.4.1. Hydrolyse

Hydrolysiert man TTD mit einem 1-4fachen Überschuß an H_2O, so erhält man nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei Raumtemperatur keine Umsetzung. Neben der unveränderten Ausgangsverbindung ist im ^{19}F-NMR-Spektrum ein schwaches Signal für CF_3SSCF_3 zu beobachten. Andere Signale, die auf eine nucleophile Spaltung der P-Cl-Bindung schließen lassen, sind nicht vorhanden. Daraus läßt sich folgern, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse bei der Thiophosphorylverbindung gegenüber der Phosphorylverbindung stark vermindert ist. Offensichtlich wird durch die Größe des phosphor-gebundenen Chalkogens ein Angriff der Lewis-Base H_2O stark behindert.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den in der Literatur gemachten Angaben [139,140]. Auch hier wird das $P(S)Cl_3$ gegenüber dem $P(O)Cl_3$ als weitaus stabiler gegen H_2O bezeichnet.
Läßt man das Reaktionsgemisch längere Zeit (16 Stunden) bei Raumtemperatur stehen, so entsteht ein gelber Feststoff, der eindeutig über Massenspektren als Schwefel S_8 identifiziert werden konnte. Daneben bildet sich CF_3SSCF_3, CF_3SH, Phosphorsäure und nicht näher identifizierte Fluorverbindungen. Eine Abspaltung von HCl konnte nicht beobachtet werden.

Der Ersatz des Sauerstoffs durch das größere Schwefelatom verändert das chemische Verhalten der Verbindung so, daß 1. die Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird, und 2. eine Umkehr der Spaltungstendenz bzw. der Reaktivität der Bindung auftritt. Beim TPD werden zuerst die P-Cl-Bindungen hydrolysiert und dann erfolgt eine Abspaltung der CF_3S-Gruppe, während beim TTD zuerst die P-S-Bindung gespalten wird.

Reaktivität der Bindungen:

$CF_3SP(O)Cl_2$	$P - Cl > P - SCF_3$
$CF_3SP(S)Cl_2$	$P - Cl < P - SCF_3$

Für die Hydrolyse läßt sich folgende Gleichung angeben:

$$(1)\ CF_3SP(S)Cl_2 \xrightarrow{H_2O} CF_3SH + CF_3SSCF_3 + HOP(S)Cl_2$$

Das Thiophosphorsäuredichlorid ist im wässrigen Medium nicht beständig und zerfällt gemäß Gl. (2) in die beobachteten Produkte [142].

$$(2)\ HOP(S)Cl_2 \xrightarrow{H_2O/O_2} H_3PO_4 + S_8 + HCl$$

Eine CF_3S -substituierte Thiophosphorsäure, analog dem $CF_3SP(O)(OH)_2$, konnte nicht beobachtet werden.

C.4.2. Alkoholyse

Die Alkoholyse wurde mit den niedrigen Homologen der Alkylalkohole (C = 1-4) durchgeführt. TTD zeigt einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie das in C.2.2. beschriebene TPD. Es findet keine bevorzugte P-S-Bindungsspaltung wie bei der Hydrolyse statt. Folgende Unterschiede sind bemerkenswert:

1.) Aufgrund der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit (s.C.4.1.) lassen sich Monoester nachweisen.

(1) TTD + ROH $\longrightarrow$ $CF_3SP(S)Cl(OR)$ + $CF_3SP(S)(OR)_2$

Erst durch längere Reaktionszeit oder Temperaturerhöhung verläuft die Reaktion ganz zum Diester.

2.) Die bei den Phosphoryldiestern auftretende Tendenz unter SCF_2-Abspaltung in das Monofluorderivat überzugehen konnte nicht beobachtet werden. Es gelang sogar, den Diethylester in Substanz zu isolieren, der bei den Phosphorylderivaten die größte Abspaltungstendenz zeigt.

(2) $CF_3SP(S)(OR)_2$ $\not\longrightarrow$ $FP(S)(OR)_2$ + SCF_2

Folgende NMR-Werte wurden erstmals bestimmt:

^{19}F-Chemische Verschiebung

Veresterung von $CF_3SP(S)Cl_2$

TTD + R-OH ⟶ $CF_3SP(S)Cl(OR)$ + $CF_3SP(S)(OR)_2$		
R = CH_3	$CF_3SP(S)Cl(OCH_3)$ 37,00 ppm	$CF_3SP(S)(OCH_3)_2$ 37,64 ppm
R = C_2H_5	$CF_3SP(S)Cl(OC_2H_5)$ 36,51 ppm	$CF_3SP(S)(OC_2H_5)_2$ 37,83 ppm
R = n-C_3H_7	$CF_3SP(S)Cl(OC_3H_7)$ 36,44 ppm	$CF_3SP(S)(OC_3H_7)_2$ 37,85 ppm
R = iso-C_3H_7	$CF_3SP(S)Cl(OC_3H_7)$ 36,35 ppm	$CF_3SP(S)(OC_3H_7)_2$ 37,93 ppm
R = n-C_4H_9	$CF_3SP(S)Cl(OC_4H_9)$ 36,35 ppm	$CF_3SP(S)(OC_4H_9)_2$ 37,99 ppm

Sämtliche Signale sind Dubletts mit einer Kopplungskonstanten J_{P-F} = 6 Hz.

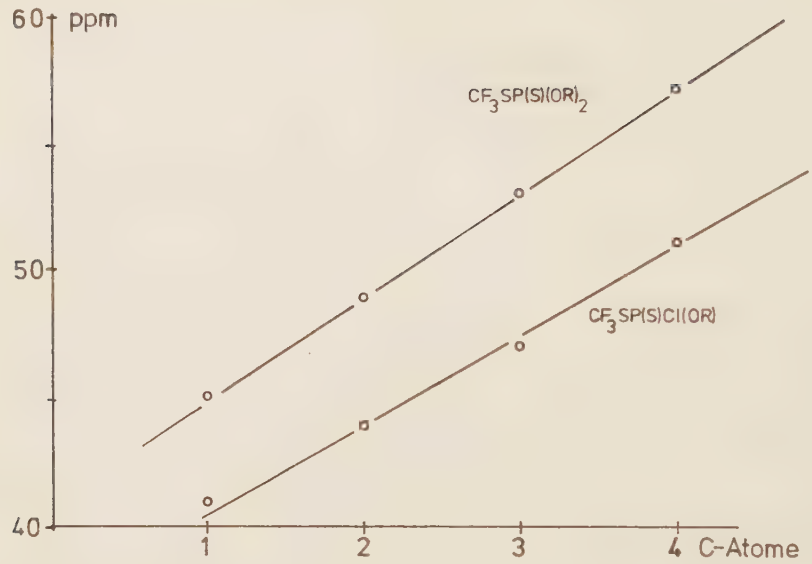
^{31}P-Chemische Verschiebung

Veresterung von $CF_3SP(S)Cl_2$

TTD + R-OH ⟶ $CF_3SP(S)Cl(OR)$ + $CF_3SP(S)(OR)_2$		
R = CH_3	$CF_3SP(S)Cl(OCH_3)$ 40,62 ppm	$CF_3SP(S)(OCH_3)_2$ 45,35 ppm
R = C_2H_5	$CF_3SP(S)Cl(OC_2H_5)$ 44,65 ppm	$CF_3SP(S)(OC_2H_5)_2$ 48,57 ppm
R = n-C_3H_7	$CF_3SP(S)Cl(OC_3H_7)$ 48,47 ppm	$CF_3SP(S)(OC_3H_7)_2$ 53,69 ppm
R = iso-C_3H_7	$CF_3SP(S)Cl(OC_3H_7)$ 47,56 ppm	$CF_3SP(S)(OC_3H_7)_2$ 53,49 ppm
R = n-C_4H_9	$CF_3SP(S)Cl(OC_4H_9)$ 50,76 ppm	$CF_3SP(S)(OC_4H_9)_2$ 56,59 ppm

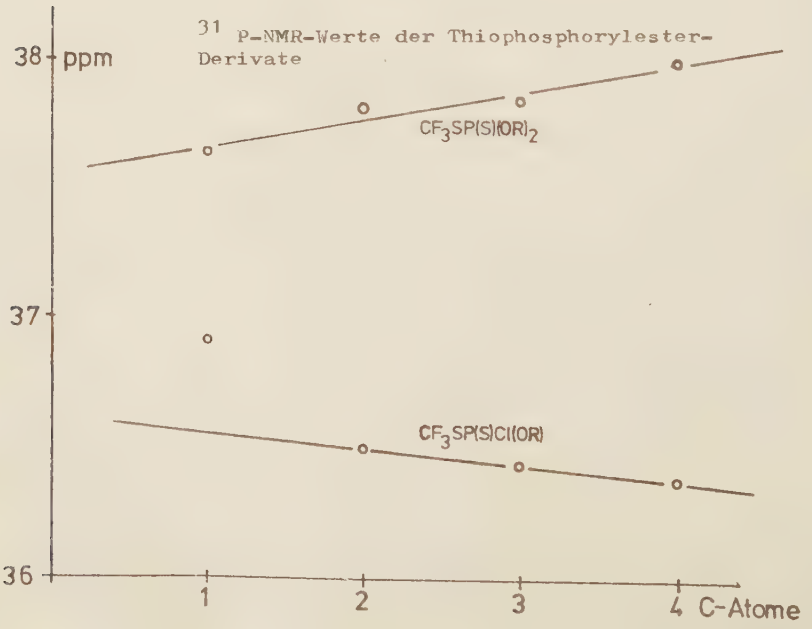
Sämtliche Signale sind Quartetts mit einer Kopplungskonstanten J_{P-F} = 6 Hz.

Abb. 2o



^{19}F-NMR-Werte der Thiophosphorylester-Derivate

^{31}P-NMR-Werte der Thiophosphorylester-Derivate



Die graphische Auftragung (Abb. 20) zeigt die erwartete Linearität zwischen Kohlenstoffatom-Anzahl und chemischer Verschiebung. Bemerkenswert ist die Parallelität der ^{31}P-Werte zwischen den mono-und disubstituierten Verbindungen. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden der ^{19}F-Werte haben dagegen entgegengesetzte Vorzeichen.

C.4.2.1. Reaktion mit C_2H_5OH

Wegen der relativ schwierig zugänglichen Ausgangsverbindung TTD wurde bei der Alkoholyse die Isolierung der Diester nur am Beispiel der Modellsubstanz Ethylalkohol durchgeführt. Der Trifluormethylmercaptothiophosphorsäurediethylester konnte gaschromatographisch isoliert und anschließend vollständig charakterisiert werden. Eine Synthese, ausgehend von $(C_2H_5O)_2P(S)C_2H_5$, gelang nicht.

(3) $(EtO)_2P(S)Et + CF_3SCl \not\longrightarrow (EtO)_2P(S)\text{-}SCF_3$

C.5. Vergleichende Übersicht zwischen TPD und TTD

Aufgrund der durchgeführten Versuche lassen sich folgende Fakten gegenüberstellen:

	$CF_3SP(O)Cl_2$	$CF_3SP(S)Cl_2$
Darstellung	CH_3OPCl_2 + CF_3SCl Ausbeute: 75%	$CF_3SP(O)Cl_2$ + P(S)Cl Ausbeute: bis 50%
Reaktionsgeschw. bei nucleophiler Substitution	Aufgrund der geringeren Abschirmung größere R.-Geschw.	Aufgrund der stärker Abschirmung kleinere R.-Geschw.
Reaktivität der Liganden	P - Cl > P - SCF_3	+H_2O: P-Cl < P-SCF_3 +ROH: P-Cl > P-SCF_3
Hydrolyse	Bld.v.$CF_3SP(O)(OH)_2$	Bld.v.H_3PO_4, F^- , S_8
Alkoholyse	Bld.der Diester	Bld. der Diester
Monochlorderivate $CF_3SP(X)Cl(OR)$	konnten wegen der großen R.-Geschw. nicht nachgewiesen werden	konnten eindeutig identifiziert werden
R.-Geschw.innerhalb der homologen Alkohole	kleinere R.-Geschw. mit steigender C-Atom-Anzahl	kleinere R.-Geschw. mit steigender C-Atom-Anzahl

	$CF_3SP(O)Cl_2$	$CF_3SP(S)Cl_2$
Tendenz zu Abspaltung von SCF_2 aus Diestern	vorhanden, am stärksten beim Diethylester ausgeprägt	nicht vorhanden
NMR-Werte	zeigen die erwartete Linearität	zeigen die erwartete Linearität

C.6. Darstellung von Trifluormethylselenothiophosphoryldichlorid $CF_3SeP(S)Cl_2$

Ersetzt man in der Trifluormethylmercapto-Gruppe den Schwefel durch Selen, so gelangt man zu den entsprechenden Trifluormethylseleno-Verbindungen.

$$CF_3S- \longrightarrow CF_3Se-$$

Diese Verbindungsklasse ist gut untersucht [143]. Als Beispiel sollen hier die den Schwefelverbindungen analogen CF_3SeH [144], $(CF_3Se)_2Hg$ [144-148] und CF_3SeCl [144;149] erwähnt werden.

Über Perfluormethylseleno-Phosphorverbindungen ist dagegen sehr wenig bekannt, was wegen der noch instabileren Se-P-Bindung erklärlich ist. Im Jahre 1981 gelang die Synthese von Trifluormethylselenophosphoryldichlorid $CF_3SeP(O)Cl_2$ [28], dem Selenanalogen des TPD.
Ausgehend von dieser Selenverbindung läßt sich, entsprechend dem in C.3.5. beschriebenen Syntheseweg, folgende Reaktion postulieren.

(1) $CF_3SeP(O)Cl_2 + P(S)Cl_3 \longrightarrow CF_3SeP(S)Cl_2 + P(O)Cl_3$

Eine präparative Schwierigkeit ergab sich aus der thermischen Instabilität von $CF_3SeP(O)Cl_2$, das sich schon bei Raumtemperatur langsam zersetzt.
Die Reaktionen wurden deshalb im Gegensatz zum TPD (Reaktionstemperatur: 125°C) bei 50°C durchgeführt.
Bei Umsatz der beiden Reaktionspartner ohne Lösungsmittel konnten als Endprodukt nur Diselan CF_3SeCF_3 und nicht näher untersuchte Phosphorylverbindungen nachgewiesen werden. Beim Einsatz von Ether als Lösungsmittel und einem 5-fachen Überschuß an Thiophosphorylchlorid konnten nach 22 Stunden drei Signale im ^{19}F-NMR-Spektrum beobachtet werden.

Chemische Verschiebung	Verbindung	Intensität
28,32 ppm	$CF_3SeP(O)Cl_2$	3
28,65 ppm	$CF_3SeP(S)Cl_2$	4
38,24 ppm	$CF_3SeSeCF_3$	1

Durch längere Reaktionszeiten verschob sich das Reaktionsgleichgewicht immer mehr zum Diselan. Ein vollständiger Umsatz zum gewünschten Produkt war deshalb nicht möglich.

Der in Gleichung (1) postulierte Reaktionsablauf konnte durch Massenspektren (M^+ = 282, Selen-Isotopenverteilung), Phosphor-NMR-Spektren (4 Signale: $P(S)Cl_3$: 31,6 ppm;

$P(O)Cl_3$: 2,2 ppm; $CF_3SeP(O)Cl_2$: 9,1 ppm; $CF_3SeP(S)Cl_2$: -2,5 ppm) und gaschromatographische Untersuchungen eindeutig bewiesen werden. Die Gaschromatogramme zeigten den erwarteten, in Abb. 19 (s.C.3.5.) dargestellten Verlauf der Reaktion.

Eine präparative Abtrennung gelang wegen der thermischen Instabilität nicht.

Folgende NMR-Werte wurden erstmals bestimmt:

$CF_3SeP(S)Cl_2$	^{19}F-NMR:	28,65 ppm	8 Hz (D)
	^{31}P-NMR:	-2,45 ppm	8 Hz (Q)

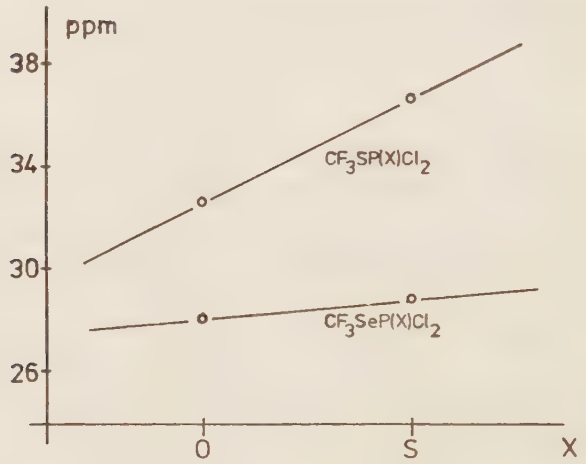
C.7. NMR-spektroskopischer Vergleich von $CF_3SP(X)Cl_2$ und $CF_3SeP(X)Cl_2$ (X = O,S)

Die Darstellung der Thioverbindungen $CF_3SP(S)Cl_2$ und $CF_3SeP(S)Cl_2$ ermöglicht eine vergleichende Betrachtung der NMR-Werte bei Substitution des doppelgebundenen Sauerstoffs durch Schwefel.

Folgende NMR-Werte wurden bestimmt:

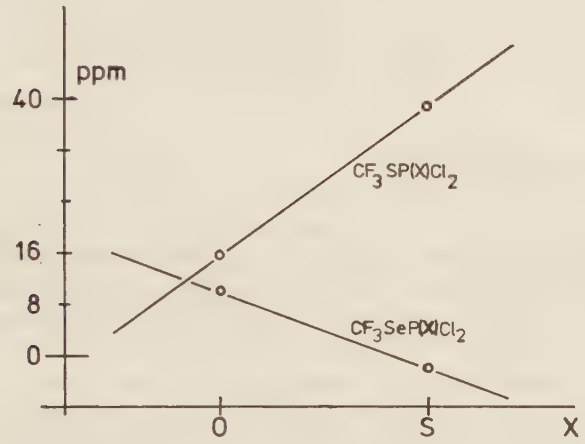
Verbindung	^{19}F-NMR	^{31}P-NMR
$CF_3SP(O)Cl_2$ [11]	33,33, ppm	15,0 ppm
$CF_3SP(S)Cl_2$	36,62 ppm	38,4 ppm
$CF_3SeP(O)Cl_2$ [28]	28,32 ppm	9,1 ppm
$CF_3SeP(S)Cl_2$	28,65 ppm	-2,5 ppm

Abb. 21 ^{19}F-NMR-Werte für $CF_3SP(X)Cl_2$ und $CF_3SeP(X)Cl_2$



Bei der graphischen Auftragung der ^{19}F-NMR-Werte zeigen beide Verbindungsklassen eine einheitliche Tendenz. Durch die Substitution von Sauerstoff durch Schwefel erhält man in beiden Fällen eine Tieffeldverschiebung. Das Selenatom schirmt wegen der leichteren Deformierbarkeit der Elektronenhülle die Veränderung der elektronischen Umgebung am Phosphoratom besser ab. Daraus resultiert eine geringere Differenz der chemischen Verschiebung bei den Selenverbindungen als bei den Schwefelanaloga.

Abb. 22 ^{31}P-NMR-Werte für $CF_3SP(X)Cl_2$ und $CF_3SeP(X)Cl_2$



Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei den ^{31}P-NMR-Werten. Während die Schwefelverbindungen eine Tieffeldverschiebung zeigen, tritt bei den Selenverbindungen beim Übergang vom Sauerstoff zum Schwefel eine diamagnetische Verschiebung auf. Die Differenz der entsprechenden Werte ist aufgrund der direkten Bindung zum Phosphoratom viel größer als bei den ^{19}F-NMR-Werten.

Die Trifluormethylmercapto- (CF_3S) und die Trifluormethylseleno-Gruppe (CF_3Se) zeigen in Bezug auf ihr NMR-spektroskopisches Verhalten kein einheitliches Erscheinungsbild. Offensichtlich wird durch das benachbarte Selenatom gegenüber dem Schwefelatom die elektronische Umgebung am Phosphor stark verändert.

D. Spektroskopischer Teil

Sowohl bei der Strukturaufklärung der neu dargestellten Verbindungen als auch bei der Untersuchung von Reaktionsabläufen spielen Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektroskopie eine wesentliche Rolle.

D.1. Infrarotspektren [150]

Die IR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen wurden im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Eine Zuordnung aller Banden gelang wegen der Komplexität der Moleküle nicht. Deshalb soll im Rahmen dieser Arbeit die Diskussion der IR-Spektren sich auf eine vergleichende Betrachtung der beiden Hauptabsorptionsgruppen beschränken. Dies ist einerseits die Perfluormethylchalkogen- und andererseits die Phosphoryl- bzw. Thiophosphorylgruppierung. Trotz der nahezu gleichen Massen von Phosphor und Schwefel kann eine Schwingungskopplung zwischen der CF_3-Gruppe und der P=O-Gruppierung ausgeschlossen werden. Andere Absorptionen, wie zum Beispiel Aliphaten- und Aromatenschwingungen in den Diestern, sind weniger charakteristisch und zeigen die in der Literatur [150] angegebenen Werte.

D.1.1. Zuordnung der Perfluormethylmercapto-Schwingungsbanden

In der Literatur [151,152] werden folgende Werte für die Absorptionsbanden der Perfluormethylmercaptogruppe angegeben:

asymmetrische C-F-Valenzschwingung	1189 - 1158 cm^{-1}
symmetrische C-F-Valenzschwingung	1133 - 1095 cm^{-1}
symmetrische C-F-Deformationsschw.	763 - 745 cm^{-1}
asymmetrische C-F-Deformationsschw.	472 - 458 cm^{-1}

Die letztgenannte Schwingung ist sehr schwach und kann in vielen Fällen gar nicht beobachtet werden.
Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Substanzen zeigen ein für die Perfluormethylmercaptogruppierung charakteristisches Verhalten. Allerdings konnte nicht immer eine gute Auflösung der symmetrischen und asymmetrischen C-F-Valenzschwingungen beobachtet werden. Oft erhält man eine breite Bande im Bereich von 1190 bis 1095 cm^{-1}.
Zuordnungsvorschläge siehe Tabelle 1.

D.1.2. Zuordnung der Phosphoryl-Schwingungsbanden

Die Absorptionsbande der P=O-Valenzschwingung ist stark abhängig von der Natur der Substituenten.
In der Literatur [153-155] werden Bandenlagen von 1087 cm^{-1} ($(Ar)_2P(O)OH$) bis 1362 cm^{-1} ($ROP(O)F_2$) angegeben. Für Mono- bzw. Dichlor- und Monofluorphosphorylderivate liegen die empirischen Werte zwischen 1280 cm^{-1} und 1312 cm^{-1}.

Um eine noch genauere Lage der P=O-Valenzschwingung vorhersagen zu können, kann man die von Bell et al. [156] entwickelte, halbempirische Gleichung anwenden.

$$(1) \qquad \nu_{P=O} = 930 + 40 \Sigma \pi$$

wobei $\nu_{P=O}$ der Absorptionsfrequenz der Phosphoryl-bindung in cm^{-1} und π der sogenannten "Induktiven Phosphor-Konstanten" oder π-Konstanten entspricht. Diese Konstante ist ein empirischer Wert für die jeweiligen Substituenden am Phosphoratom und korreliert stark mit der Elektronegativität nach Pauling.
Wendet man diese Gleichung auf TPD an und benutzt die von Thomas und Chittenden [157] bestimmten π-Werte (Cl_3 = 9), so erhält man, unter der Annahme der elektronischen Äquivalenz einer CF_3S-Gruppe mit einem Cl-Atom,

einen Wert für die P=O-Absorptionsbande von 1290 cm^{-1}. Der experimentelle Wert [11] liegt bei 1293 cm^{-1} und zeigt somit eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten. In Tabelle 1 werden die auf diese Weise berechneten Phosphorylabsorptionen den tatsächlich gemessenen gegenübergestellt.

Tabelle 1 Zuordnung der IR-Gruppenfrequenzen (cm^{-1}) der neu dargestellten Verbindungen

Verbindung	ν_{C-F}	$\delta_{C-F\ sym.}$	$\delta_{C-F\ asym.}$	$\nu_{P=O\ exp.}$	$\nu_{P=O\ ber.}$
$CF_3SP(O)X'X''$					
$X' = X'' = OH$	1150, 1108	759	478	1230	1250
$X' = X'' = OCH_3$	1160, 1150, 1030	755	465	1285	1282
$X' = X'' = OC_2H_5$	1155, 1110	761		1270	1278
$X' = X'' = OC_6H_5$	1160, 1100, 1030	760		1290	1290
$X' = Cl$ $X'' = AlCl_3$	1180, 1170, 1095	761	475	1250	
$CF_3SP(S)Cl_2$	1175, 1095	765	460	[P=S: 750]	
$CF_3SP(S)(OC_2H_5)_2$	1150, 1115	761		[P=S: 755]	
$CF_3SCH_2SPCl_2$	1155, 1105	755	455		

D.2. Kernresonanzspektren

Die Kernresonanzspektroskopie stellt eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Untersuchung von Reaktionsabläufen und zur Ermittlung der chemischen Konstitution von neuen Verbindungen dar.
Im Rahmen dieser Arbeit bot sich sowohl die ^{19}F-NMR- als auch die ^{31}P-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der Reaktionen und Identifizierung der Substanzen an [79,87,89].
Die ^{1}H-NMR-Spektroskopie spielte nur eine untergeordnete Rolle, da durch sie keine neuen Erkenntnisse erzielt werden konnten.

D.2.1. Diskussion der ^{19}F-NMR-Spektren

Legt man bei Perfluororgano-Verbindungen ein äußeres Magnetfeld an, so zeigen die Fluoratome ähnlich den Protonen bei der ^{1}H-NMR-Spektroskopie eine Absorption, die von der chemischen Umgebung abhängig ist. Bei Trifluormethylmercapto-Phosphorverbindung liegt die Absorption bei etwa 33 ± 3 ppm [1o]. Ausnahmen stellen CF_3SPF_4 [158] mit 37,4 ppm und $(CF_3S)(CH_3O)PCl_3$ [1o] mit 43,4 ppm dar. Bezogen werden die Werte auf den internen Standard CCl_3F.

Ein ähnlich enges Absorptionsintervall beobachtet man auch bei CF_3S-substituierten Stickstoff- [159] und Schwefelverbindungen [16o].

Die im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Ergebnisse sind unter den entsprechenden Kapiteln in Teil C abgehandelt (s.C.1.1.2.; C.2.1.3.; C.2.2.3.; C.2.2.3.1.; C.2.2.5.; C.2.8.2.3.; C.4.2.; C.7.).
Die Fluorsignale treten wegen der Kopplung mit dem Phosphoratom immer als Dublett auf.
In Tabelle 2 sind die ^{19}F-NMR-Daten der neu dargestellten bzw. erstmals untersuchten CF_3S-Phosphorverbindung zusammengestellt. Zum Vergleich werden auch sämtliche in der Literatur beschriebenen Verbindungen aufgeführt.

D.2.2. Diskussion der ^{31}P-NMR-Spektren

Da bei den durchgeführten Substitutionen die chemische Umgebung des gemessenen Kerns direkt verändert wurde, zeigen die ^{31}P-NMR-Werte eine größere Streuung als die ^{19}F-NMR-Werte. Während die Veränderung der chemischen Verschiebung der Fluoratome maximal 6 ppm beträgt, bewegen sich die Werte für die chemische Phosphorverschiebung zwischen -10 und 60 ppm. Betrachtet man die gesamte Verbindungsklasse der CF_3S-substituierten Halogenphosphane und Phosphorylhalogenide, so erweitert sich der Bereich sogar auf 250 ppm (CF_3SPCl_2: 194,4 ppm, $CF_3SP(O)Br_2$: - 46,1 ppm [11]). Dieses große Absorptionsintervall läßt sich durch die verschiedenen Oxidationsstufen des Phosphors erklären.

Besondere Ergebnisse sind in den unter D.2.1. erwähnten Kapiteln diskutiert. Aufgrund der Trifluormethylmercapto-Gruppe sind alle Phosphorabsorptionen in Quartetts aufgespalten. Die Monofluorverbindungen zeigen das erwartete Dublett (s.C.2.2.3.).
Eine zusammenfassende Übersicht für die chemische Verschiebung sämtlicher CF_3SP-Verbindungen wird in Tabelle 2 gegeben.

D.2.3. NMR-Übersicht

In der folgenden Tabelle sind sämtliche CF_3S-Phosphorverbindungen aufgeführt, deren ^{19}F-NMR- und ^{31}P-NMR-Daten bekannt sind. Literaturwerte sind gekennzeichnet. Die Kopplungskonstanten beziehen sich auf die F-C-S-P-Kopplung. Die ^{19}F-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker HX 60/5 Spektrometer (innerer Standard CCl_3F) und die ^{31}P-NMR-Spektren mit einem Bruker WM 250 Spektrometer (äußerer Standard 95%ige H_3PO_4) aufgenommen. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung.

Tabelle 2 Chemische Verschiebung CF_3S-substituierter Phosphorverbindungen

Verbindung	δ_{19-F}/ppm	δ_{31-P}/ppm	$J_{(P-F)}$/Hz
CF_3SPCl_2 [1]	33,7	194.4	24,0
$CF_3SPBrCl$ [1]	34,7	187,3	23,0
CF_3SPBr_2 [1]	35,5	181,6	22,5
CF_3SPClJ [1]		158,8	
CF_3SPJ_2 [1]		127,7	
$(CF_3S)_2PCl$ [1]	34,7	143,1	22,0
$(CF_3S)_2PBr$ [1]	35,4	135,2	21,5
$(CF_3S)_2PJ$ [1]	32,1	92,7	19,0
$(CF_3S)_3P$ [1]	35,5	85,0	20,0
$CF_3SP(O)Cl_2$ [1]	33,5	14,0	9,8
$CF_3SP(O)Cl_2$	33,3	15,0	9,8
$CF_3SP(O)BrCl$ [1]	34,2	-14,5	8,6
$CF_3SP(O)Br_2$ [1]	34,3	-46,1	7,6
$(CF_3S)_3PO$ [2]	31,2	13,5	5,5
$CF_3SP(O)(OH)_2$	35,0	5,1	9,0
$CF_3SP(O)Cl(OCH_3)$	33,9	21,7	8,5
$CF_3SP(O)(OCH_3)_2$ [3]	33,0	16,4	7,4
$CF_3SP(O)(OCH_3)_2$	34,5	16,2	7,6
$CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$ [3]	32,8	13,4	7,5
$CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$	34,0	12,4	8,0
$CF_3SP(O)(OC_3H_7)_2$	33,6	7,4	8,0

Tabelle 2 Fortsetzung

Verbindung	δ_{19-F}/ppm	δ_{31-P}/ppm	$J_{(P-F)}$/Hz
$CF_3SP(O)(OC_4H_8)_2$	33,2	7,1	8,0
$CF_3SP(O)(iso\text{-}OC_3H_7)$	33,8	7,5	8,0
$CF_3SP(O)Cl(OC_6H_5)$	33,2	11,1	9,0
$CF_3SP(O)(OC_6H_5)_2$	33,1	6,4	8,5
$CF_3SP(O)Cl(OOCCH_3)$	33,9	12,2	9,5
$CF_3SP(O)(OOCCH_3)_2$	34,6	11,3	9,0
$CF_3SP(O)(OC(CH_2)CH_3)_2$	34,9	11,7	8,6
$CF_3SP(S)Cl_2$	36,6	33,4	8,5
$CF_3SP(S)Cl(OCH_3)$	37,0	40,6	6,0
$CF_3SP(S)(OCH_3)_2$	37,6	45,4	6,0
$CF_3SP(S)Cl(OC_2H_5)$	36,5	44,7	6,0
$CF_3SP(S)(OC_2H_5)_2$	37,8	48,8	6,0
$CF_3SP(S)Cl(OC_3H_7)$	36,4	48,5	6,0
$CF_3SP(S)(OC_3H_7)_2$	37,9	53,7	6,0
$CF_3SP(S)Cl(iso\text{-}OC_3H_7)$	36,4	47,6	6,0
$CF_3SP(S)(iso\text{-}OC_3H_7)_2$	37,9	53,5	6,0
$CF_3SP(S)Cl(OC_4H_9)$	36,4	50,8	6,0
$CF_3SP(S)(OC_4H_9)_2$	38,0	56,6	6,0
$CF_3S)_3PS$ [2]	33,8	20,9	4,8
CF_3SPF_2 [4]	29,3		
$CF_3SP(O)F_2$ [4]	31,9		

Tabelle 2 Fortsetzung

Verbindung	$\delta_{19\text{-}F}$/ppm	$\delta_{31\text{-}P}$/ppm	$J_{(P\text{-}F)}$/Hz
$CF_3SP(CF_3)_2$ [5]	35,0	12,8	22,0
$(CF_3S)_2PCF_3$ [5]	36,0		22,0
CF_3SPF_4 [6]	37,4		
$(CF_3S)(CH_3O)PCl_3$ [1]	43,4	-31,9	16,0
$CF_3SCH_2SPCl_2$	47,4	220,2	-

Anmerkungen

1) Vergl. Lit. 161

2) Vergl. Lit. 8

3) Vergl. Lit. 12

4) Vergl. Lit. 7

5) Vergl. Lit. 1, S. 28

6) Vergl. Lit. 158

D.3. Massenspektren [163]

Zur Bestätigung der Strukturen der neu dargestellten Verbindungen und zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen wurden auch Massenspektren aufgenommen. Sie weisen für alle untersuchten Moleküle charakteristische Bruchstücke auf, die im experimentellen Teil bei der Behandlung der einzelnen Substanzen aufgeführt sind. Mit Hilfe des statistischen Verfahrens [162] oder des Matrizenverfahrens [163] läßt sich die Isotopenverteilung der einzelnen Verbindungen bestimmen. Hierdurch erhält man eine weitere Steigerung der Aussagekraft der Massenspektren.

Für die erstmals vermessenen Substanzen ergeben sich für das Molekülion (M^+) folgende Isotopenverteilungen.

Tabelle 3

Substanz	Isotopenverteilung (Intensität in Prozent) Intensitäten ≥ 1% werden angegeben
$CF_3SP(O)Cl_2$	218(100), 219(2), 220(70), 221(1), 222(14), 224(1)
$CF_3SP(O)(OH)_2$	182(100), 183(2), 184(5)
$(CF_3SP(O)(OH)_2)_3$	546(100), 547(6), 548(15), 549(1), 550(1)
$CF_3SP(O)(OCH_3)_2$	210(100), 221(4), 212(5)
$CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$	238(100), 239(7), 240(5)

Tabelle 3 Fortsetzung

Substanz	Isotopenverteilung
$CF_3SP(O)(OC_3H_7)_2$	266(100), 267(9), 268(5)
$CF_3SP(O)(OC_4H_9)_2$	294(100), 295(11), 296(6)
$CF_3SP(O)(OC_6H_5)_2$	334(100), 335(16), 336(6), 337(1)
$CF_3SP(O)(OC(CH_2)CH_3)_2$	262(100), 263(9), 264(5)
$CF_3SP(O)Cl(OOCCH_3)$	242(100), 243(4), 244(38), 245(2), 246(2
$CF_3SP(O)(OOCCH_3)_2$	266(100), 267(1), 268(6)
$FP(O)(OOCCH_3)_2$	184(100), 185(5), 186(1)
$FP(O)(OC_2H_5)_2$	156(100), 157(5), 158(1)
$CF_3SP(O)ClAlCl_4$	350(60), 351(1), 352(100), 253(2), 254(68), 255(1), 256(23), 258(4)
$CF_3SP(O)ClBCl_4$	333(15), 334(60), 335(28), 336(100), 337(19), 338(68), 339(7), 340(23), 341(2), 342(4)
$CF_3SP(O)ClSbCl_6$	514(25), 515(1), 516(76), 517(2), 518(100), 519(2), 520(75), 521(1), 522(35), 523(1), 524(11), 526(2)
$CF_3SCH_2SPCl_2$	248(100), 249(4), 250(74), 251(3), 252(17), 253(1), 254(1)
$CF_3SP(S)Cl_2$	234(100), 235(3), 236(74), 237(2), 238(17), 240(1)
$CF_3SP(S)Cl(OCH_3)$	230(100), 231(4), 232(42), 233(2), 234(3)
$CF_3SP(S)(OCH_3)_2$	226(100), 227(5), 228(9)
$CF_3SP(S)Cl(OC_2H_5)$	244(100), 245(5), 246(42), 247(2), 248(3)
$CF_3SP(S)(OC_2H_5)_2$	254(100), 255(7), 256(10)

Tabelle 3 Fortsetzung

Substanz	Isotopenverteilung
$CF_3SP(S)Cl(OC_3H_7)$	258(100), 259(6), 260(42), 261(3), 262(3)
$CF_3SP(S)(OC_3H_7)_2$	282(100), 283(10), 284(10)
$CF_3SP(S)Cl(OC_4H_9)$	272(100), 273(7), 274(42), 275(3), 276(3)
$CF_3SP(S)(OC_4H_9)_2$	310(100), 311(12), 312(10),313(1)
$CF_3SeP(S)Cl_2$	276(1), 278(14), 279(12), 280(45), 281(9), 282(100), 283(3), 284(70), 285(1), 286(20), 288(2)

Das allgemeine Abbaumuster verläuft über zwei unterschiedliche Wege.

1.) Die Bindungsspaltung erfolgt an den neu eingeführten Liganden, wie -OH, $-OCH_3$, $-OC_6H_5$ oder $-OOCCH_3$. Sie werden in ihrer Gesamtheit abgespalten. Nur bei den längerkettigen Alkoholen der Diester konnte eine Abspaltung von CH_3- bzw. CH_2-Einheiten aus dem kompletten Molekül beobachtet werden.

(1) $CF_3SP(O)(R)_2 \xrightarrow{-e^-} CF_3SP(O)^+ + 2\ R$

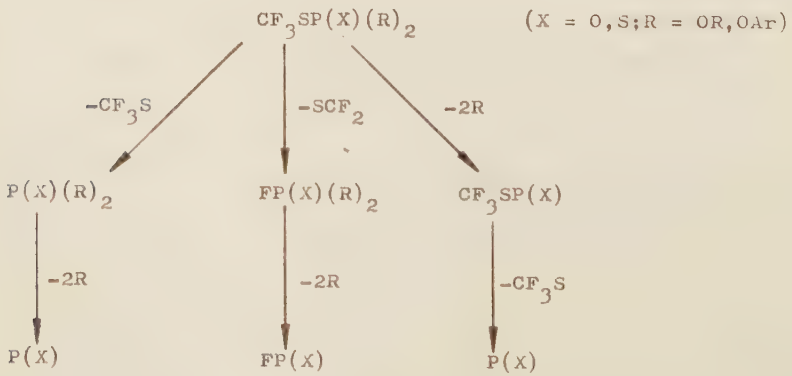
2.) Die zweite Möglichkeit, über die der Abbau alternativ erfolgen kann, ist die Abspaltung der CF_3S-Gruppe, entweder unter Austritt von SCF_2 oder Eliminierung der gesamten Trifluormethylmercapto-Gruppe.

(2) $CF_3SP(O)(R)_2$ $\xrightarrow[a]{-e^-}$ $FP(O)(R)_2^+ + SCF_2$

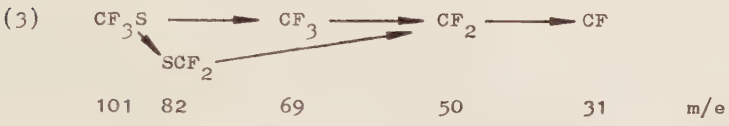
$CF_3SP(O)(R)_2$ $\xrightarrow[b]{-e^-}$ $P(O)(R)_2^+ + SCF_3$

In einigen Fällen konnte auch eine Abspaltung von CF_3-Gruppierungen beobachtet werden.

Die P=O-bzw. P=S-Doppelbindung stellt in jedem Fall die stabilste Bindung dar. Eine Abspaltung des Sauerstoffs bzw. Schwefels aus dem vollständigen Molekül konnte nicht beobachtet werden. Der Abbau läßt sich folgendermaßen formulieren:



Der weitere Abbau der Trifluormethylmercapto-Gruppierung verläuft über den in der Literatur [164-166] vorgeschlagenen Mechanismus:



Die Liganden werden entsprechend ihrem jeweiligen typischen Abbaumuster [162,163] abgebaut.

E. Experimenteller Teil

E.1. Allgemeines

Sämtliche Versuche wurden wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der zu untersuchenden Substanzen unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Einzige Ausnahme bildeten naturgemäß die Hydrolysereaktionen. Als Schutzgas diente über Phosphorpentoxid getrocknetes, sauerstofffreies Argon.
Das Umfüllen von Substanzen und die Probenvorbereitung erfolgten in einer "Glove-Box" mit Argonatmosphäre.
Sämtliche Manipulationen und Versuchsaufbauten entsprachen den in der Literatur [167] für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen beschriebenen Verfahren.
Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach bekannten, in der Literatur [168] angegebenen Methoden.

E.2. Analysenmethoden

Quantitative Analysen

Die quantitativen Elementarbestimmungen wurden im Mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II an der Ruhr-Universität Bochum unter Verwendung eines Heraeus CHN-Analysators Typ EA 301 durchgeführt.+

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125 bzw. 325 aufgenommen. Soweit nicht anders vermerkt, wurden Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten, Feststoffe als KBr-Preßlinge und gasförmige Substanzen in einer 10cm langen Gasküvette mit KBr-Fenstern gemessen.
Zur Charakterisierung der IR-Banden werden folgende Abkürzungen verwendet:
vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter

Kernresonanzspektren

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit einem 250 MHz Bruker Spektrometer WM 250 aufgenommen und die chemische Verschiebung gegen Tetramethylsilan als innerer Standard in ppm bestimmt. ++

Zur Aufnahme der ^{19}F-NMR-Spektren diente ein Bruker HX-60/5-Spektrometer. Die Messungen erfolgten sowohl an den reinen Substanzen als auch bei Reaktionsgemischen mit ca. 20% C_6F_6 als internem Standard. Bei Tieftemperaturmessungen wurde CCl_3F als innerer Standard benutzt. Die chemischen Verschiebungen werden, umgerechnet auf CCl_3F als Bezugssubstanz, in ppm angegeben.

Die ^{31}P-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Spektrometer WM 250 aufgenommen. Als Locksubstanz dienten $CDCl_3$ oder C_6D_6.

Sämtliche chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und auf 85%ige, wässrige Phosphorsäure bezogen.++

Bei allen chemischen Verschiebungen bedeutet ein positives Vorzeichen eine Tieffeldverschiebung.

Folgende Abkürzungen werden für die auftretenden Kopplungen verwendet:

(S) = Singulett, (D) = Dublett, (T) = Triplett,

(Q) = Quartett, (M) = nicht aufgelöstet Multiplett

Massenspektren

Die Massenspektren wurden auf einem Varian MAT-CH 7 Massenspektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei einer Energie von 72eV und einer Emission von 100 µA.+++

Weitere Messungen wurden an einem Varian MAT-CH 5 Massenspektrometer bei einer Energie von 70eV und einem Emissionsstrom von 100 µA durchgeführt.++++

Gaschromatographische Untersuchungen

Analytische und präparative Auftrennungen wurden an den Geräten F 21 und F 20 H der Firma Perkin-Elmer mit Helium als Trägergas und WL- bzw. FI-Detektor durchgeführt.+++++

Ich danke

+ Frau Bartholomäus für die Durchführung der Analysen,

++ Herrn Dipl.-Chem. Walz und Herrn Behle für die Aufnahmen der ^{1}H-und ^{31}P-NMR-Spektren,

+++ Herrn Vedder und Herrn Meißner sowie

++++ Herrn Dr. Müller vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum für die Anfertigung der Massenspektren,

+++++ Herrn Dr. Borowsky und Herrn Vedder für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen.

E.3. Ausgangsverbindungen

Die im folgenden nicht gesondert aufgeführten Ausgangsverbindungen sind käufliche Produkte. Sie wurden, soweit erforderlich, nach den in der Literatur beschriebenen Methoden gereinigt [168].

Trifluormethylsulfensäurechlorid CF_3SCl wird nach Tullock und Coffman [176] durch Umsetzung von Perchlormethylmercaptan mit Natriumfluorid in Tetramethylensulfon bei 2oo - 22o°C dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Tieftemperatur-Destillation an einer 1 m langen Drehbandkolonne gereinigt.
Ausbeute: 6o% bezogen auf eingesetztes CCl_3SCl.
Um ein trockenes und HCl-freies Produkt zu erhalten, wird das so gewonnene CF_3SCl über zwei Trockentürme mit P_2O_5 (H_2O) und CaO (HCl) geleitet.

Bis(trifluormethylmercanto)quecksilber $Hg(SCF_3)_2$ wird nach Man, Coffman und Muetterties [177] aus Quecksilber(II)-fluorid und Schwefelkohlenstoff dargestellt. Die Reaktion wird im Stahlautoklaven bei 25o°C durchgeführt.
Nach sublimativer Reinigung beträgt die Ausbeute 8o% bezogen auf eingesetztes HgF_2.
Sämtliche Manipulationen müssen mit Schutzhandschuhen durchgeführt werden, da die Verbindung starke Verätzungen auf der Haut hervorruft.

Mono(trifluormethylmercapto)amin CF_3SNH_2 wird nach einem von Emeléus und Nabi[3] entwickelten und von Lorenz [178;179] modifizierten Verfahren durch Umsatz von Ammoniak mit Trifluormethylsulfensäurechlorid in einem Stahlautoklaven bei Raumtemperatur dargestellt.
Durch mehrmaliges Fraktionieren bei -75°C erhält man das Produkt in einer Ausbeute von 75%.
Zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks wird die Verbindung anschließend auf $CaCl_2$ kondensiert.

Bis(trifluormethylmercapto)amin $(CF_3S)_2NH$ erhält man durch Reaktion von CF_3SNH_2 und CF_3SCl nach einer von Lorenz [180] überarbeiteten Methode von Emeléus und Nabi[3]. Hierbei wird CF_3SCl bei -50°C bis - 60°C in eine Lösung von CF_3SNH_2 und Pyridin in CCl_3F eingeleitet.
Nach Abtrennung des Lösungsmittels erhält man durch Destillation bei Normaldruck das Produkt in Ausbeuten von 72% bezogen auf eingesetztes CF_3SNH_2.

Tris(trifluormethylmercapto)amin $(CF_3S)_3N$ läßt sich durch ein von Haas, Peach und Schott [181;182] beschriebenes Verfahren darstellen.
Die Reaktion von $(CF_3S)_2NH$ mit CF_3SCl und anschließender Aufarbeitung wie beim $(CF_3S)_2NH$ im sauren Medium liefert das Produkt in einer Ausbeute von 65% bezogen auf eingesetztes $(CF_3S)_2NH$.

Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol $(CF_3S)_4C_4HN$ und das entsprechende Silbersalz $(CF_3S)_4C_4NAg$ werden nach einem von Haas, Gerstenberger und Niemann [116] beschriebenen Verfahren durch Umsatz von Pyrrol mit CF_3SCl dargestellt.

Die Reaktion verläuft über mehrere Stufen, bei denen die Ringprotonen sukzessiv sulfenyliert werden. Als Katalysator dienen Zinntetrachlorid bzw. Trifluormethansulfonsäure.

Die Trennung der letzten Reaktionsstufe gelingt mit Hilfe der Gaschromatographie.

Ausbeute: 67% bezogen auf eingesetztes Pyrrol.

Das Silbersalz erhält man durch Einwirken von wässriger Silbernitratlösung auf TTP bei Raumtemperatur.

Die Ausbeute beträgt 92% bezogen auf eingesetztes TTP.

Phosphorigsäurethiomethylesterdichlorid CH_3SPCl_2 wird nach einem modifizierten Verfahren von Fritzowsky, Lutz und Goubeau [138] hergestellt. Extreme Vorsicht ist beim Arbeiten mit CH_3SH angeraten, da die Geruchsschwelle dieser toxischen und unangenehm riechenden Substanz bei 0,02 ppb liegt (MAK [183]: 1 mg/m^3).

In einem gut getrockneten 250-ml-Dreihalskolben, der mit einem Gaseinleitungsrohr, KPG-Rührer und Trockenrohr ($CaCl_2$)

mit Blasenzähler versehen ist, werden 76 g (0,5 mol + 1o% Überschuß) PCl_3 vorgelegt. Anschließend werden bei -8o°C 24 g (0,5 mol) CH_3SH innerhalb von 2 1/2 Stunden langsam eingeleitet. Das bei der Reaktion gebildete HCl wird danach durch 1/2stündiges heftiges Rühren bei gleichzeitigem Einleiten eines starken Argonstroms entfernt. Dann wird unter Argonatmosphäre auf Raumtemperatur erwärmt und 16 Stunden langsam weitergerührt.
Das Reaktionsgemisch wird anschließend spaltrohrdestillativ getrennt, wobei das Produkt als wasserklare Flüssigkeit bei 40 - 42°C und 10 Torr anfällt.
Ausbeute: 75% bezogen auf eingesetztes CH_3SH.
^{31}P-NMR-chemische Verschiebung: 207 ppm (Lit.Wert: 206 ppm)

Trifluormethylselenophosphoryldichlorid $CF_3SeP(O)Cl_2$ wird durch eine Arbuzow-Reaktion zwischen CF_3SeCl und CH_3OPCl_2 dargestellt[28]. Als Katalysator wird Bortrichlorid verwendet.

In einem 250-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr, werden zu einer Lösung von 18,4 g (100 mmol) CF_3SeCl in 50 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 unter Rühren (Magnetrührer) 11,8 g (100 mmol) BCl_3 einkondensiert. Hierzu werden 13,3 g (100 mmol) CH_3OPCl_2, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2, bei -10 bis

+5°C zugetropft. Anschließend wird auf 15°C erwärmt und eine Stunde weitergerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand bei 0,005 Torr fraktionierend kondensiert.
In einer auf 10 bis 12°C gekühlten Falle kondensieren 25,1 g (94%) farbloses Produkt.

Das eingesetzte CF_3SeCl läßt sich aus Trifluorjodmethan und Selen [184] mit anschließender chlorierender Spaltung des entstandenen Bis(trifluormethyl)diselan [185;186] darstellen.

$$CF_3J + Se \longrightarrow CF_3SeSeCF_3 \xrightarrow{Cl_2} 2\ CF_3SeCl$$

E.4. Beschreibung der Versuche

Darstellung von $CF_3SP(O)Cl_2$

In einem 250-ml-Dreihalskolben, der mit einem auf -60°C gekühlten Intensivkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr, KPG-Rührer und Gaseinleitungsrohr versehen ist, werden 53 g (0,4 mol) CH_3OPCl_2 vorgelegt. Man kühlt auf -85°C ab und leitet unter ständigem Rühren innerhalb von 4 Stunden 60,1 g (0,44 mol) CF_3SCl ein. Anschließend wird bei ständigem Weiterrühren das Kühlbad innerhalb von 15 Stunden bis auf Raumtemperatur erwärmt.

Die Fraktionierung des Reaktionsgemisches erfolgt durch Spaltrohrdestillation bei Normaldruck.

$Sdp._{760}$: 123°C

Ausbeute: 65,7 g (0,3 mol) = 75% bezogen auf eingesetztes CH_3OPCl_2

Sämtliche anderen physikalischen Daten sind in C.1.1.2. angegeben.

Hydrolyse von $CF_3SP(O)Cl_2$

Zu einer Lösung von 5 g (0,023 mol) TPD in 5 ml CH_3CN, die in einem 10-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Septum vorgelegt wird, werden unter starkem Rühren (Magnetrührer) innerhalb einer halben Stunde 0,83 g (0,046 mol) H_2O mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Es setzt sofort eine starke HCl-Entwicklung ein. Nach beendeter Zugabe wird noch zwei Stunden weitergerührt.

Die dann aufgenommenen NMR- und Massenspektren sind in C.2.1.3. diskutiert.

Die anschließende Fraktionierung des Rohproduktes an einer Stockschen Vakuumapparatur bei 40 Torr und 60°C liefert neben dem Lösungsmittel und unumgesetzten Edukten einen braungelblichen, hochviskosen Rückstand, der aufgrund der in C.2.1.3. angegebenen Untersuchungen identifiziert werden kann.

Darstellung von $CF_3SP(O)(OCH_3)_2$

In einem 100-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflußkühler, Septum mit einer in die Lösung eintauchenden Einleitungskanüle und Tropftrichter, werden 5 g (0,023 mol) TPD in 15 ml gut getrocknetem Pentan vorgelegt. Die Lösung wird auf -17°C (NaCl/Eis) abgekühlt und mit einem Argonstrom durchspült. Anschließend werden 1,5 g (0,046 mol) CH_3OH in 8 ml Pentan langsam innerhalb einer Stunde zugetropft. Die Reaktionstemperatur soll -10°C nicht übersteigen.

Nach beendeter Zugabe von Methanol wird zuerst zwei Stunden lang mit Kühlung und anschließend noch eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt.

Das Lösungsmittel wird bei 100 Torr abdestilliert und das so erhaltene Rohprodukt durch eine Fraktionierung an einer Stockschen Vakuumapparatur bei 0,005 Torr und -45°C gereinigt.

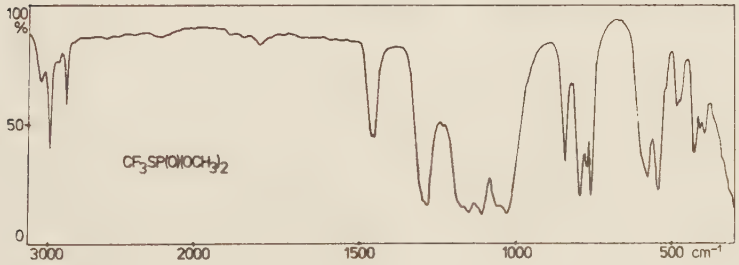
Bei der anschließenden Feindestillation über eine Spaltrohrkolonne erhält man 4,1 g (0,020 mol) reines Produkt.
Ausbeute: 85% bezogen auf eingesetztes TPD

Analyse: $C_3H_6F_3O_3PS$, MG: 210,06

C_{ber}: 17,14%	H_{ber}: 2,86%	S_{ber}: 15,26%
C_{gef}: 16,77%	H_{gef}: 2,91%	S_{gef}: 14,92%

Sdp: 67°C/15 Torr

IR-Spektrum (fl. Kapillarfilm)



3010 (w), 2965 (m), 2860 (m), 1460 (sh), 1450 (m), 1280 (vs), 1160 (vs), 1150 (vs), 1030 (vs), 835 (m), 790 (s), 760 (s), 750 (s), 575 (m), 530 (s), 475 (m), 425 (w)

Massenspektrum (m/e, (I))

210 M^+ (1), 141 $SP(O)(OCH_3)_2^+$ (21), 128 $FP(O)(OCH_3)_2^+$ (24), 113 CF_3SC^+ (8), 109 $P(O)(OCH_3)_2^+$ (100), 98 (6), 93 (3), 82 SCF_2^+ (11), 79 $P(OH)OCH_3^+$ (27), 69 CF_3^+ (9), 66 POF^+ (5), 63 PS^+ (6), 47 PO^+ (21)

$\delta_{^1H}$: 3,9 ppm (D)

$^3J_{\underline{P}S\underline{C}\underline{F}}$: 8 Hz

$\delta_{^{19}F}$: 34,5 ppm (D)

$^3J_{\underline{P}O\underline{C}\underline{H}}$: 13 Hz

$\delta_{^{31}P}$: 16,2 ppm (M)

Berechnungsindex: n_D^{20} = 1,3974

Dampfdruckkurve (s.S.13)

P/Torr	Sdp./K	lnP	1/Sdp. x 10^{-3}
5	319	1,61	3,13
8	330	2,08	3,03
11	336	2,40	2,98
15	340	2,71	2,94
21	347	3,04	2,88
33	354	3,50	2,82
49	362	3,76	2,76
71	373	4,26	2,68
93	380	4,53	2,63

Darstellung von $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$

In einem 100-ml-Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler, Septum mit einer in die Lösung eintauchenden Einleitungskanüle und Tropftrichter versehen ist, werden 5 g (0,023 mol) TPD in 20 ml Pentan vorgelegt. Unter Argonatmosphäre bei einer Reaktionstemperatur von -15°C (NaCl/Eis) werden innerhalb von 1 1/2 Stunden 2,12 g (0,046 mol) in 10 ml Pentan gelöstes C_2H_5OH unter Rühren (Magnetrührer) zugetropft. Die auftretende Trübung der Lösung verschwindet im Laufe der Reaktion.

Nach beendeter Zugabe des Ethylalkohols wird unter starkem Rühren innerhalb von drei Stunden auf 0°C erwärmt. Anschließend wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Das so erhaltene Rohprodukt muß sofort weiterverarbeitet werden. Durch mehrmalige schonende Tieftemperatur-Fraktionierung an einer Stockschen Vakuumapparatur gelingt es, das Produkt in einer Ausbeute von 0,5 g (0,002 mol) bei einem Druck von 0,005 Torr und einer Temperatur von -40°C abzufangen.

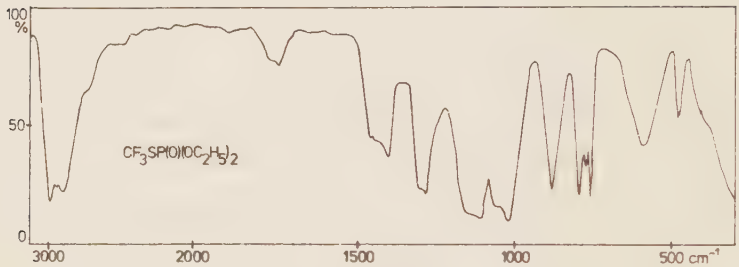
Ausbeute: 9% bezogen auf eingesetztes TPD

Analyse: $C_5H_{10}F_3O_3PS$, MG: 238,08

C_{ber}:	25,22 %	H_{ber}:	4,20 %
C_{gef}:	25,80 %	H_{gef}:	4,35 %

Sdp.: 35°C/0,05 Torr

IR-Spektrum (fl. Kapillarfilm)



2980 (m), 2950 (sh), 1750 (m), 1465 (m), 1450 (sh), 1405 (s), 1270 (vs), 1155 (vs), 1110 (vs), 890 (m), 795 (s), 760 (s), 755 (s), 595 (s), 470 (m)

Massenspektrum (m/e, (I))

238 M^+ (6), 156 $FP(O)(OC_2H_5)_2^+$ (4), 149 (1o), 140 $FP(O)(C_2H_5)_2^+$ (16), 137 $P(O)(OC_2H_5)_2^+$ (16), 127 $FP(O)(OC_2H_5)^+$ (32), 115 (12), 111 $FP(O)OC_2H_5^+$ (37), 98 FPO_3^+ (12), 82 FPO_2^+, SCF_2^+ (21), 69 CF_3^+ (12), 66 POF^+ (8), 47 PO^+ (4), 45 $OC_2H_5^+$ (31), 31 P^+ (28), 29 $C_2H_5^+$ (25)

$\delta_{^{19}F}$: 34,0 ppm (D)

$^3J_{\underline{P}S\underline{C}\underline{F}}$: 8 Hz

$\delta_{^{31}P}$: 12,4 ppm (Q)

Darstellung von $FP(O)(OC_2H_5)_2$

Versuchsaufbau und Durchführung entsprechen der Darstellung von $CF_3SP(O)(OC_2H_5)_2$. Die einzige Abänderung besteht in der

Aufarbeitung des Rohproduktes. An Stelle der sofortigen, schonenden Fraktionierung tritt eine Weiterreaktion bei 40°C für 15 Stunden.
Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt spaltrohrdestilativ gereinigt.
Ausbeute: 2,2 g (0,014 mol) 60% bezogen auf eingesetztes TPD

Analyse: $C_4H_{10}FO_3P$, MG: 156,01

C_{ber}:	30,77%	H_{ber}:	6,41%
C_{gef}:	31,02%	H_{gef}:	6,60%

Sdp.: 88°C/47 Torr

$\delta_{^1H}$	: 1,3 ppm (T) 4,2 ppm (D von Q)	$^3J_{HH}$	: 7 Hz
$\delta_{^{19}F}$	: 81,2 ppm D	$^3J_{PH}$	: 9 Hz
$\delta_{^{31}P}$	: - 8,1 ppm (D)	$^3J_{PF}$	: 975 Hz

Die zur eindeutigen Identifizierung aufgenommenen IR- und Massenspektren zeigen gute Übereinstimmung mit den in der Literatur [82,83,85,86] angegebenen Werten.

Reaktionen mit höheren Alkoholen

Die Reaktionen mit n-Propyl-, iso-Propyl- und n-Butylalkohol wurden NMR-spektroskopisch untersucht.
Hierzu mischt man in gut getrockneten und mit Argon gespülten NMR-Röhrchen (5 mm Außendurchmesser) TPD mit den jeweiligen Alkoholen in den in Tabelle A. angegebenen Verhältnissen und füllt mit C_6F_6 auf eine Füllhöhe von 3,5 bis 4 cm auf. Die Röhrchen werden mit festsitzenden Kappen verschlossen und zusätzlich mit Folie umwickelt, um ein Entweichen von Verbindungen, Lösungsmitteln oder evtl. beim Erhitzen entstehenden gasförmigen Produkten zu verhindern.
Die ^{19}F-NMR-Spektren werden direkt aus den so hergestellten Proben vermessen, wobei C_6F_6 als Locksubstanz und innerer Standard dient.
Zur Aufnahme der ^{31}P-NMR-Spektren werden die Probenröhrchen in 10-mm-NMR-Röhrchen befestigt und C_6F_6 ($CDCl_3$) als Locksubstanz zugegeben.

Tabelle A. Eingesetzte Mengen der Reaktion TPD + ROH

ROH	TPD	Reaktionsdauer	Temperatur	Molverh.
n-C_3H_7OH				
0.07 g (1,2 mmol)	0,26 g (1,2 mmol)	1 h	40°C	1 : 1
0,15 g (2,5 mmol)	0,26 g	1/2 h	40°C	2,1 : 1
0.20 g (3,3 mmol)	0,26 g	1/2 h	40°C	2,8 : 1
iso-C_3H_7OH				
0,07 g (1,2 mmol)	0,25 g (1,1 mmol)	1/2 h	RT	1,1 : 1
0,16 g (2,7 mmol)	0,25 g (1,1 mmol)	1/2 h	RT	2,5 : 1
0,21 g (3,5 mmol)	0,25 g (1,1 mmol)	1/2 h	RT	3,2 : 1
n-C_4H_9OH				
0.07 g (1,0 mmol)	0.22 g (1,0 mmol)	2 h	60°C	1 : 1
0,16 g (2,2 mmol)	0,22 g (1,0 mmol)	1 h	60°C	2,2 : 1
0,20 g (2,7 mmol)	0,22 g (1,0 mmol)	1 h	60°C	2,7 : 1
0,35 g (4,7 mmol)	0,22 g (1,0 mmol)	1 h	60°C	4,7 : 1

Die aus diesen Umsetzungen resultierenden Ergebnisse für die Alkoholyse sind in C.2.2.4. und C. 2.2.5. diskutiert. Eine Auflistung der gemessenen NMR-Daten ist in den selben Kapiteln zu finden.

Darstellung von $CF_3SP(O)(OC_6H_5)_2$

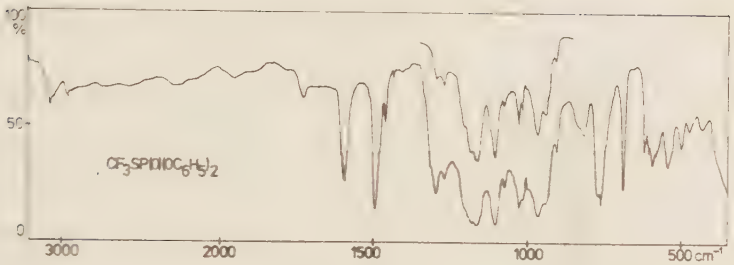
In einem 100-ml-Zweihalskolben, der mit Gaseinleitungsrohr und Kühler mit Trockenrohr versehen ist, werden 4,38 g (0,02 mol) TPD und 3,76 g (0,04 mol) frisch sublimiertes Phenol in 15 ml getrocknetem Benzol unter Argonatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren (Magnetrührer) 24 Stunden auf 75°C erhitzt.
Nach beendeter Reaktion wird das Benzol bei 80 Torr abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch mehrmalige stickstoffgekühlte Kurzwegdestillation von Benzol, Phenol und ebenfalls noch vorhandenem Monochlorprodukt gereinigt.
Als Endprodukt erhält man 2,4 g (0,007 mol) einer gelblichen, viskosen Flüssigkeit. Das entspricht einer Ausbeute von 36% bezogen auf eingesetztes TPD.

Analyse: $C_{13}H_{10}F_3O_3PS$ MG.: 334,16

C_{ber}:	46,71%	H_{ber}:	2,99%
C_{gef}:	44,2%	H_{gef}:	3,2%

Sdp.: 110°C (Zersetzung)

IR-Spektrum (fl. Kapillarfilm)



3080 (w), 2960 (vw), 1590 (m), 1490 (s), 1460 (w), 1260 (m), 1170 (sh), 1160 (vs), 1100 (vs), 1070 (s), 1030 (s), 1010 (s), 970 (s), 930 (sh), 900 (m), 820 (w), 770 (sh), 760 (s), 690 (m), 620 (w), 590 (m), 550 (m)

Massenspektrum (m/e, (I))

334 M^+ (41), 265 $SP(O)(OC_6H_5)_2^+$ (77), 233 $SP(O)(C_6H_5)_2^+$ (26), 217 $SP(C_6H_5)_2^+$ (41), 172 $SP(O)OC_6H_5^+$ (35), 158 (13), 140 $SPC_6H_5^+$ (29), 101 SCF_3^+ (5), 93 (17), 77 $C_6H_5^+$ (100), 69 CF_3^+ (43), 65 $C_5H_5^+$ (79), 63 SP^+ (31), 51 $C_4H_3^+$ (55), 50 $C_4H_2^+$ (26), 47 (32), 40 $C_3H_3^+$ (87), 32 S^+ (95)

$\delta_{^1H}$: 7,3 ppm (M)
$\delta_{^{19}F}$: 33,1 ppm (D)
$\delta_{^{31}P}$: 6,41 ppm (Q)

$^3J_{PSCF}$: 8,5 Hz

Reaktionen von H_nNR_{3-n} (n = 0-3) mit TPD

Die Reaktionen können im geschlossenen oder offenen System durchgeführt werden.

1.) Geschlossenes System

An einer Stockschen Vakuumapparatur werden die jeweiligen Reaktionspartner und ca. 20% C_6F_6 bei -196°C in starkwandige NMR-Röhrchen (Außendurchmesser 5 mm, Länge ca. 18 cm) einkondensiert und abgeschmolzen. Danach erwärmt man langsam auf Raumtemperatur. Die eingesetzten Reaktanden und Mengen sind in Tabelle B angegeben.

2.) Offenes System

In einem 100-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Gaseinleitungsrohr, KPG-Rührer und Intensivkühler mit Trockenrohr, werden die Reaktionspartner vorgelegt, bzw. NH_3 bei -100°C einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Die eingesetzten Substanzen und Mengen sind in Tabelle C zusammengefaßt.
Die entstehenden Feststoffe werden abgetrennt und anhand von IR- und Massenspektren identifiziert.

Tabelle B Reaktionen von H_nNR_{3-n} mit TPD im geschlossenen System

NH_3	0,017 g (1 mmol)	0,034 g (2 mmol)	0,068 g (4 mmol)	0,136 g (8 mmol)	0,017 g (1 mmol)	0,017 g (1 mmol
TPD	0,22 g (1 mmol)	0,22 g (1 mmol)	0,22 g (1 mmol)	0,22 g (1 mmol)	0,33 g (1,5mmol)	0,44 g (2 mmol)

Tabelle B Fortsetzung

CH_3NH_2	0,03 g (1 mmol)	0,07 g (2,3 mmol)	0,13 g (4,2 mmol)
TPD	0,22 g (1 mmol)	0,22 g (1 mmol)	0,22 g (1 mmol)
$(CH_3)_2NH$	0,05 g (1 mmol)	0,01 g (2,4 mmol)	0,25 g (5,6 mmol)
TPD	0,25 g (1,2 mmol)	0,25 g (1,2 mmol)	0,25 g (1,2 mmol)
$C_2H_5NH_2$	0,04 g (0,9 mmol)	0,10 g (2,2 mmol)	0,22 g (4,9 mmol)
TPD	0,22 g (1 mmol)	0,22 g (1 mmol)	0,22 g (1 mmol)
$(C_2H_5)_2NH$	0,07 g (1 mmol)	0,18 g (2,5 mmol)	0,25 g (3,4 mmol)
TPD	0,22 g (1 mmol)	0,23 g (1 mmol)	0,23 g (1 mmol)
$C_6H_5NH_2$	0,10 g (1 mmol)	0,20 g (2,2 mmol)	0,25 g (2,7 mmol)
TPD	0,25 g (1,1 mmol)	0,15 g 0,7 mmol	0,20 g (0,9 mmol)
$N(CH_3)_3$	0,06 g (1 mmol)	0,14 g (2,4 mmol)	0,20 g (3,4 mmol)
TPD	0,23 g (1,1 mmol)	0,23 g (1,1 mmol)	0,22 g (1,0 mmol)
$N(C_2H_5)_3$	0,10 g (1 mmol)	0,25 g (2,5 mmol)	0,30 g (3 mmol)
TPD	0,22 g (1 mmol)	0,25 g (1,1 mmol)	0,20 g (0,9 mmol)
C_5H_5N	0,08 g (1 mmol)	0,18 g (2,3 mmol)	0,25 g (3,2 mmol)
TPD	0,22 g (1 mmol)	0,24 g (1,1 mmol)	0,20 g (0,9 mmol)

Tabelle C Reaktionen von H_nNR_{3-n} mit TPD im offenen System

NH_3	8 g (470 mmol)	2 g (120 mmol)	0,4 g (23 mmol)
TPD	2 g (9 mmol)	2 g (9 mmol)	5 g (23 mmol)
CH_3NH_2	0,92 g (29 mmol)	2 g (65 mmol)	
TPD	4 g (18 mmol)	3 g (14 mmol)	
$(CH_3)_2NH$	0,63 g (14 mmol)	2 g (44 mmol)	
TPD	3 g (14 mmol)	2,8 g (13 mmol)	
$C_6H_5NH_2$	1,3 g (14 mmol)	2,5 g (27 mmol)	
TPD	3 g (14 mmol)	3 g (14 mmol)	

Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in C.2.3.-5. diskutiert.

Reaktion mit $CH_3C(O)CH_3$

In einem 50-ml-Rundkolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Trockenrohr ($CaCl_2$), werden 4 g (0,018 mol) TPD und 4,24 g (0,072 mol) Aceton in 8 ml Ether vorgelegt. Unter ständigem Rühren (Magnetrührer) wird auf 40°C erhitzt und innerhalb von 4 Stunden jede halbe Stunde eine Probe

NMR-spektroskopisch untersucht. Die Lösung färbt sich schnell gelblich und nimmt nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden eine rotbraune Färbung an.
Anschließend werden das Lösungsmittel und die unumgesetzten Ausgangsverbindungen bei 10 Torr abdestilliert. Als Rückstand erhält man eine braune, hochviskose Substanz (s.C.2.7.).

Reaktion mit CH_3COOH

In einem 50-ml-Rundkolben, der mit Rückflußkühler und Trockenrohr ausgestattet ist, werden 5 g (0,023 mol) TPD und 3,04 g (0,051 mol) CH_3COOH in 5 ml Ether vorgelegt und unter starkem Rühren am Rückfluß 6 Stunden gekocht. Anschließend wird vom Lösungsmittel abdestilliert, das Produkt gaschromatographisch abgetrennt und NMR-spektroskopisch identifiziert (s.C.2.6.2.).

Reaktion mit CF_3SNH_2

In einem mit einem Rückflußkühler ausgestatteten 25-ml-Spitzkolben werden 0,94 g (0,0045 mol) TPD in 4 ml Ether vorgelegt. Unter Rühren (Magnetrührer) werden 1,85 g (0,0135 mol) CF_3SNH_2 zugegeben, und anschließend wird 6 Stunden lang auf 50°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt.
Nach beendeter Reaktion wird der entstandene, weiße Feststoff abgetrennt und kann eindeutig aufgrund der Literaturdaten [122] als Diamidophosphorigsäure identifiziert werden (s.C.2.8.2.3.).

Darstellung von $CF_3SP(O)Cl_2 \cdot AlCl_3$

In einem 50-ml-Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflußkühler mit Trockenrohr, werden 1 g (0,0046 mol) TPD und 0,61 g (0,0046 mol) $AlCl_3$ in 10 ml Ether vorgelegt. Nach kurzer Zeit stellt sich eine Trübung der Lösung ein. Man erhitzt eine halbe Stunde auf Siedetemperatur und läßt anschließend die Lösung im Eisbad abkühlen. Von den ausgefallenen, weißen Kristallen wird der Ether unter Inertgasatmosphäre abdestilliert und der Niederschlag zweimal mit Ether gewaschen.

Man erhält 1,53 g (0,0043 mol) eines weißen, extrem hygroskopischen, nicht sublimierbaren Feststoffes.

Die Ausbeute beträgt 95% bezogen auf eingesetztes TPD.

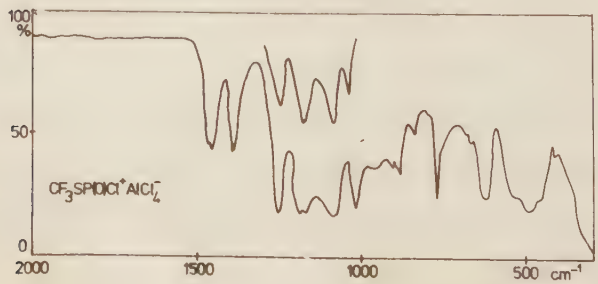
Analyse: $AlCCl_5F_3OPS$ MG.: 352,27

C_{ber}: 3,41% Cl_{ber}: 50,32%

C_{gef}: 3,22% Cl_{gef}: 49,8%

Schmp.: 185°C (Zersetzung)

Ik-Spektrum (Nujol-Verreibung)



1250 (s), 1180 (sh), 1170 (vs), 1095 (vs), 1020 (m),
835 (w), 761 (m), 620 (m), 500 (m)

Massenspektrum (m/e, (I))
256 (6), 254 (18), 252 M^+ (23), 183 $CF_3SP(O)Cl^+$ (10),
171 (15), 169 (75), 167 $AlCl_4^+$ (95), 165 (80), 136 (5),
134 (71), 132 $AlCl_3^+$ (80), 117 $POCl_2^+$ (65), 115 $SPOCl^+$ (83),
101 SCF_3^+ (15), 99 (76), 97 $AlCl_2^+$ (98), 69 CF_3^+ (9),
64 (12), 62 $AlCl^+$ (24), 59 (95), 36 HCl^+ (100), 27 Al^+ (92)

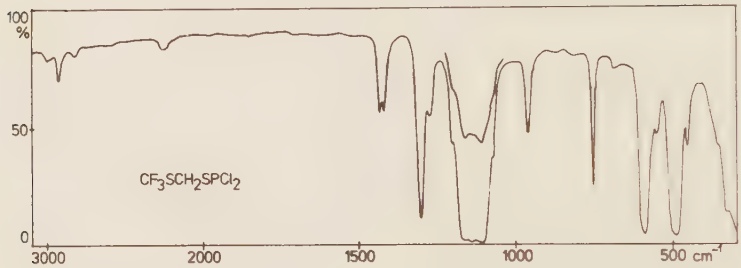
Darstellung von $CF_3SCH_2SPCl_2$

Zu 7,4 g (0,05 mol) CH_3SPCl_2, die in einem mit KPG-Rührer, auf - 60°C gekühlten Intensivkühler mit Trockenrohr ($CaCl_2$) und Gaseinleitungsrohr ausgestatteten 100-ml-Dreihalskolben auf -70°C gekühlt werden, leitet man unter ständigem Rühren 13,6 g (0,10 mol) CF_3SCl ein und läßt unter gleichzeitigem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur 16 Stunden weiterrühren.
Anschließend wird der ausgefallene Feststoff fraktioniert abgetrennt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch zweimalige Fraktionierung bei 200 Torr, wobei das Produkt in einer Kühlfalle von -30°C aufgefangen wird.
Die Ausbeute beträgt 4,2 g (0,017 mol), das entspricht 34% bezogen auf eingesetztes CH_3SPCl_2.

Analyse: $C_2H_2Cl_2F_3PS_2$ MG.: 248,02

C_{ber}:	9,64%	H_{ber}:	0,81%	Cl_{ber}:	28,6%
C_{gef}:	9,1%	H_{gef}:	0,85%	Cl_{gef}:	27,9%

IR-Spektrum (fl. Kapillarfilm)



3000 (w), 2930 (w), 2820 (w), 2260 (w), 1434 (m), 1420 (m), 1300 (s), 1275 (m), 1205 (sh), 1150 (vs), 1105 (vs), 1070 (sh), 960 (m), 755 (s), 590 (s), 550 (w), 490 (s), 455 (m)

Massenspektrum (m/e, (I))

252 (4), 250 (20), 248 M^+ (32), 236 (3), 234 $CF_3SSPCl_2^+$ (16), 215 (5), 213 $CF_3SCH_2SPCl^+$ (15), 204 (6), 202 $CF_3SPCl_2^+$ (20), 181 (16), 179 CF_3SCPCl^+ (35), 169 (14), 167 CF_3SPCl^+ (38), 168 (4), 166 (16), 164 $CFSPCl_2^+$ (41), 156 (10), 154 (32), 152 $FSPCl_2^+$ (47), 149 (10), 147 $CH_2SPCl_2^+$ (18), 136 $F_2SPCl_2^+$ (8), 119 (32), 117 $FSPCl^+$ (100), 103 (35), 101 PCl_2^+, SCF_3^+ (85), 87 (10), 85 $FPCl^+$ (42), 47 SCH_3^+ (10), 46 SCH_2^+ (38), 45 SCH^+ (8), 36 HCl^+ (61)

$\delta_{^1H}$: 2,65 ppm (S) $\delta_{^{19}F}$: 47,36 ppm (S)

$\delta_{^{31}P}$: 220,2 ppm (S)

Dampfdruckkurve

P/Torr	100	112	145	171	193	228	285	320
T/°C	22,5	23,0	25,0	27,5	32,0	37,5	44.0	49.5

ΔH_m: 31480 J/mol = 7520,6 cal/mol

ΔS_m: 91,1 JK/mol = 21,76 calK/mol

Sdp_{ber}: 72,5°C/760 Torr

Darstellung von $CF_3SP(S)Cl_2$ (TTD)

In einer gut ausgeheizten 20-ml-Glasbombe mit Teflonventil, die mit einem Magnetrührstab ausgestattet ist, werden 5 g (0,023 mol) $CF_3SP(O)Cl_2$ und 15,6 g (0,092 mol) $PSCl_3$ vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren 90 Stunden auf 125°C erhitzt.

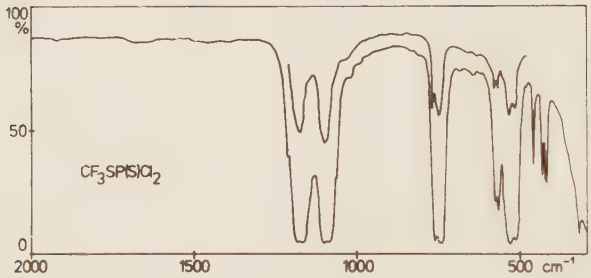
Danach wird die flüssige Phase vom entstandenen Feststoff bei vermindertem Druck abdestilliert. Die Trennung des Reaktionsgemisches, das $PSCl_3$, $POCl_3$ und $CF_3SP(S)Cl_2$ enthält, gelingt mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (s.C.3.5.).

Die Ausbeute beträgt 2,5 g (0,011 mol), das entspricht 47% bezogen auf eingesetztes TPD.

Analyse: $CCl_2F_3PS_2$ MG.: 235,00

C_{ber}:	5,11%	Cl_{ber}:	30,17%
C_{gef}:	5,18%	Cl_{gef}:	29,6%

IR-Spektrum (fl. Kapillarfilm)



1210 (sh), 1175 (vs), 1095 (vs), 1060 (sh), 765 (s), 750 (s), 575 (m), 565 (m), 530 (s), 510 (s), 460 (m), 435 (m), 420 (m)

Massenspektrum (m/e, (I))

236 (1), 234 M^+ (5), 206 (2), 204 (6), 202 $CF_3SPCl_2^+$ (10), 169 (1), 167 (4), 165 $SPSCl_2^+$ (8), 137 (10), 135 (20), 133 $SPCl_2^+$ (28), 131 (34), 119 (8), 117 SCF_2Cl^+ (20), 105 (8), 103 (28), 101 PCl_2^+, SCF_3^+ (37), 87 (31), 85 CF_2Cl^+ (100), 69 CF_3^+ (34), 68 (4), 66 PCl^+ (24), 36 HCl^+ (15), 35 Cl^+ (10)

Brechungsindex: n_D^{20} = 1,5009

$\delta_{^{19}F}$:	36,62 ppm (D)		
$\delta_{^{31}P}$:	33,38 ppm (Q)	$^3J_{\underline{P}S\underline{C}\underline{F}}$:	8,5 Hz

Dampfdruckkurve

P/Torr	13	18	25	33	47	67	88	116
T/°C	32,5	38,5	45,0	50,0	58,0	64,0	69,0	79,5

P/Torr	179	208	224	256	277	306
T/°C	92,0	96,0	98,0	101,5	103,5	106,0

ΔH_m : 40690 J/mol = 9720,8 cal/mol

ΔS_m : 99,8 JK/mol = 23,84 calK/mol

Sdp_{ber}: 135°C/760 Torr

Hydrolyse von $CF_3SP(S)Cl_2$

In einem dickwandigen NMR-Röhrchen (5 mm Außendurchmesser) werden 0,2 g (0,0009 mol) TTD, 0,08 g (0,004 mol) H_2O in 0,2 ml CH_3CN und 0.2 ml C_6F_6 vorgelegt und an einer Stockschen Vakuumapparatur entgast und abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wird vollständig in ein Ölbad getaucht und 16 Stunden auf 45°C erhitzt.

Die ^{19}F-NMR-Spektren werden direkt aus der so hergestellten Probe vermessen. Zur Aufnahme der ^{31}P-NMR-Spektren wird das Probenröhrchen in einem 10-mm-NMR-Röhrchen befestigt und $CDCl_3$ als Locksubstanz zugegeben.

Der bei der Reaktion entstehende Feststoff wird anschließend abgetrennt und kann mit Hilfe der Massenspektrometrie

eindeutig als S_8 identifiziert werden (s.C.4.1.).

Alkoholyse von $CF_3SP(S)Cl_2$

Die Alkoholyse von TFD erfolgt in der für die Alkoholyse von $CF_3SP(O)Cl_2$ beschriebenen Art und Weise (s.2.2.4.). Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle D angegeben.

Tabelle D Eingesetzte Mengen der Reaktion ROH + TFD

ROH	TFD	Temperatur	Reaktionsdauer
R = CH_3 0,13 g (4 mmol)	0,24 g (1 mmol)	RT	10'
R = C_2H_5 0,16 g (4 mmol)	0,20 g (0,9 mmol)	RT	30'
R = n-C_3H_7 0,22 g (3,4 mmol)	0,20 g (0,9 mmol)	50°C	1 h
R = iso-C_3H_7 0,23 g (3,4 mmol)	0,20 g (0,9 mmol)	40°C	1 h
R = n-C_4H_9 0,22 g (3 mmol)	0,15 g (0,6 mmol	60°C	2 h

Die Ergebnisse sind in C.4.2. diskutiert.

Darstellung von $CF_3SP(S)(OC_2H_5)_2$

In einem 25-ml-Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler mit Trockenrohr und Tropftrichter versehen ist, werden 2 g (0,0085 mol) TTD in 5 ml Pentan vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden innerhalb einer halben Stunde 0,78 g (0,017 mol) in 5 ml Pentan gelöstes Ethanol unter Rühren (Magnetrührer) zugetropft. Danach wird eine Stunde auf 60°C erhitzt und anschließend vom Lösungsmittel abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird fraktioniert kondensiert.

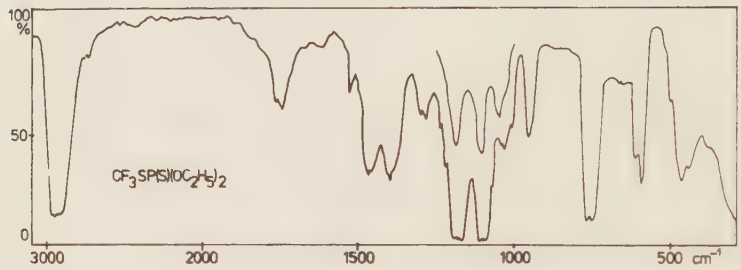
In einer auf -20°C gekühlten Falle kondensieren 0,7 g (0,0028 mol) reines Produkt, das entspricht einer Ausbeute von 32% bezogen auf eingesetztes TTD.

Analyse: $C_5H_{10}F_3O_2PS_2$ MG.: 254,14

C_{ber}:	23,63%	H_{ber}:	3,93%	S_{ber}:	25,2%
C_{gef}:	22,11%	H_{gef}:	4,1%	S_{gef}:	25,4%

Sdp.: 50 - 55°C/0,005 Torr

IR-Spektrum (fl. Kapillarfilm)



2990 (m), 2950 (sh), 1730 (w), 1465 (m), 1405 (s), 1240 (m), 1210 (sh), 1170 (vs), 1095 (vs), 1050 (sh), 890 (m), 765 (s), 750 (s), 590 (s), 460 (m)

Massenspektrum (m/e, (I))

254 M^+ (5), 172 $FP(S)(OC_2H_5)_2^+$ (4), 165 (15), 156 $FP(S)(C_2H_5)_2^+$ (20), 153 $P(S)(OC_2H_5)_2^+$ (8), 143 $FP(S)O(OC_2H_5)^+$ (41), 131 (10), 127 $FP(S)OC_2H_5^+$ (42), 114 $FPSO_2^+$ (100), 98 $FPOS^+$ (23), 82 FPO_2^+, SCF_2^+ (27), 69 CF_3^+ (12), 66 FPO^+ (10), 63 PS^+ (6), 45 $OC_2H_5^+$ (35), 31 P^+ (20), 29 $C_2H_5^+$ (17)

$\delta_{^1H}$:	4,2 ppm	(D von Q)	
	1,3 ppm	(T)	J_{HH}: 7 Hz
$\delta_{^{19}F}$:	37,83 ppm	(D)	
$\delta_{^{31}P}$:	48,82 ppm	(Q)	$J_{\underline{P}S\underline{C}\underline{F}}$: 6 Hz

Darstellung von $CF_3SeP(S)Cl_2$

In einer gut ausgeheizten, mit einem Magnetrührstab ausgestatteten 25-ml-Glasbombe mit Teflonventil werden 6,5 g (0,038 mol) $PSCl_3$ in 5 ml Äther vorgelegt. Danach werden

2 g (0,0008 mol) $CF_3SeP(O)Cl_2$ unter Schutzgasatmosphäre zugegeben und die Reaktionspartner unter starkem Rühren auf 50°C erhitzt. Während der gesamten Reaktionszeit werden Proben entnommen und NMR-spektroskopisch, massenspektroskopisch und gaschromatgraphisch untersucht. Nach 22 Stunden wird die Reaktion abgebrochen, da sonst die Nebenreaktion zum $CF_3SeSeCF_3$ stark zunimmt. $CF_3SeP(S)Cl_2$ kann aufgrund der spektroskopischen und gaschromatographischen Untersuchungen eindeutig indentifiziert werden (s.C.6.).

$\delta_{^{19}F}$: 28,65 ppm (D) $\delta_{^{31}P}$: 2,45 ppm (Q) $J_{\underline{P}Se\underline{C}\underline{F}}$: 8 Hz

F. Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich in vier Abschnitte gliedern.

1.) Chemie des Trifluormethylmercaptophosphoryldichlorids

TPD zeigt das erwartete Verhalten und reagiert mit den untersuchten Lewis-Basen in einer nucleophilen Substitutionsreaktion in einem Intimate-Mechanismus assoziativer Art. Im einzelnen ergaben sich folgende Resultate:

a.) Bei der Hydrolyse entsteht die CF_3S-substituierte Phosphorsäure, die aufgrund ihrer großen Polymerisationstendenz in Substanz nicht isoliert werden kann.

b.) Die Alkoholyse liefert sowohl bei den Aliphaten als auch bei den Aromaten die erwarteten Phosphorsäurediester. Die neusynthetisierten CF_3SP-Derivate zeigen die Eigenschaft unter Abspaltung von Thiocarbonyldifluorid in die entsprechenden Monofluor-Verbindungen überzugehen.

c.) Sowohl die Ammonolyse als auch die Aminolyse führen zu einer vollständigen Substitution am Phosphoratom, so daß eine CF_3S-P-N-Bindung wegen der großen Basizität des eintretenden Nucleophils nicht synthetisiert werden kann.

d.) Bei den Umsetzungen mit wasserfreien Säuren tritt entweder keine Reaktion ein (HCl), bildet sich unter HCl-Abspaltung die entsprechende CF_3SP-Verbindung (CH_3COOH) oder findet eine oxidative Zersetzung von TPD (H_2SO_4) statt.

e.) Die untersuchten trifluormethylmercapto-substituierten Stickstoffverbindungen (TTP, TTP-Ag, TA, DA) zeigen wegen des starken elektronenziehenden Effektes der CF_3S-Gruppen eine so geringe Basizität des Stickstoffatoms, daß eine N-Substitution am Phosphor nicht stattfindet.

f.) CF_3SNH_2 reagiert mit TPD unter Bildung von $(CF_3S)_2NH$. Nur im ersten Reaktionsschritt wird $CF_3SP(O)Cl_2$ substituiert. Im weiteren Reaktionsverlauf wirkt es unter Abspaltung von CF_3SCl sulfenylierend.

g.) Mit $AlCl_3$ bildet TPD einen stabilen Festkörper, dem man folgende ionische Struktur zuschreiben kann:

$$CF_3SP(O)Cl^+AlCl_4^-$$

2.) Darstellung von Trifluormethylmercaptothiophosphoryldichlorid

Die der Darstellung des TPD analoge Arbuzow-Umlagerung eines Methylthioesters gelingt nicht. Man erhält, ausgehend von CH_3SPCl_2, unter HCl-Abspaltung das erstmals synthetisierte und charakterisierte $CF_3SCH_2SPCl_2$.

Die ebenfalls untersuchte Reaktion zwischen Thiophosphorylchlorid und Bis(trifluormethylmercapto)quecksilber bzw. der Sauerstoff/Schwefelaustausch am $CF_3SP(O)Cl_2$ mit Hilfe von P_4S_{10} bzw. B_2S_3 führen nicht zur gewünschten Thioverbindung.

Der einzig gangbare Syntheseweg ist der direkte Umsatz von TPD mit $P(S)Cl_3$. Hierbei erhält man TTD in Ausbeuten von 50% bezogen auf eingesetztes $CF_3SP(O)Cl_2$.

3.) Vergleichende Betrachtung von $CF_3SP(O)Cl_2$ (TPD) und $CF_3SP(S)Cl_2$ (TTD)

Der Ersatz des Sauerstoffatoms durch das weitaus größere Schwefelatom beeinflußt das chemische Verhalten der neuen Verbindung. Durch die größere sterische und elektronische Abschirmung des Schwefels verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der nucleophilen Substitution am Phosphoratom. Eine Umkehrung der Reaktivität der Liganden am zentralen Phosphor ist bei der Hydrolyse festzustellen. Deshalb ist ein $CF_3SP(S)(OH)_2$ nicht nachzuweisen (H_3PO_4, F^-, S_8).

Bei der Alkoholyse können aufgrund der reduzierten Reaktionsgeschwindigkeit die Monochlorester identifiziert werden. Eine SCF_2-Abspaltung wie bei den entsprechenden TPD-Derivaten wird nicht beobachtet.

Innerhalb der homologen Esterverbindungen zeigen beide Verbindungsklassen das erwartete Verhalten in bezug auf Stabilität, Reaktionsgeschwindigkeit und chemischer Verschiebung.

4. Darstellung von Trifluormethylselenothionphosphoryldichlorid

$CF_3SeP(S)Cl_2$ läßt sich durch eine Liganden-Austauschreaktion von $CF_3SeP(O)Cl_2$ mit $P(S)Cl_3$ analog dem $CF_3SP(S)Cl_2$ darstellen.

Eine Isolierung ist aufgrund der extremen thermischen Instabilität nicht möglich. Im Vergleich mit den anderen Dichloriden zeigt die Selenverbindung einige NMR-spektroskopische Besonderheiten, die sich durch die elektronische Umgebung des großen Selenatoms erklären lassen.

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen schematisch zusammengestellt.

Abb. 23

Reaktionen von $CF_3SP(O)Cl_2$

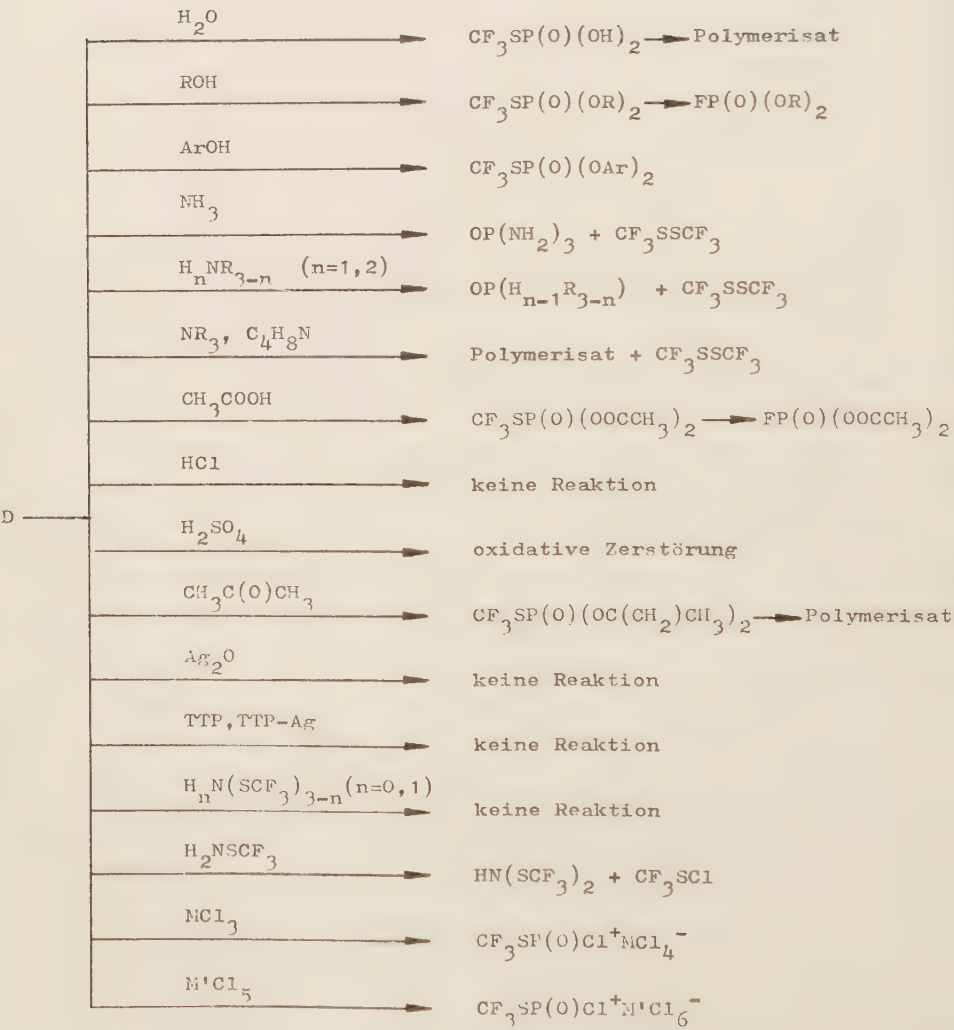
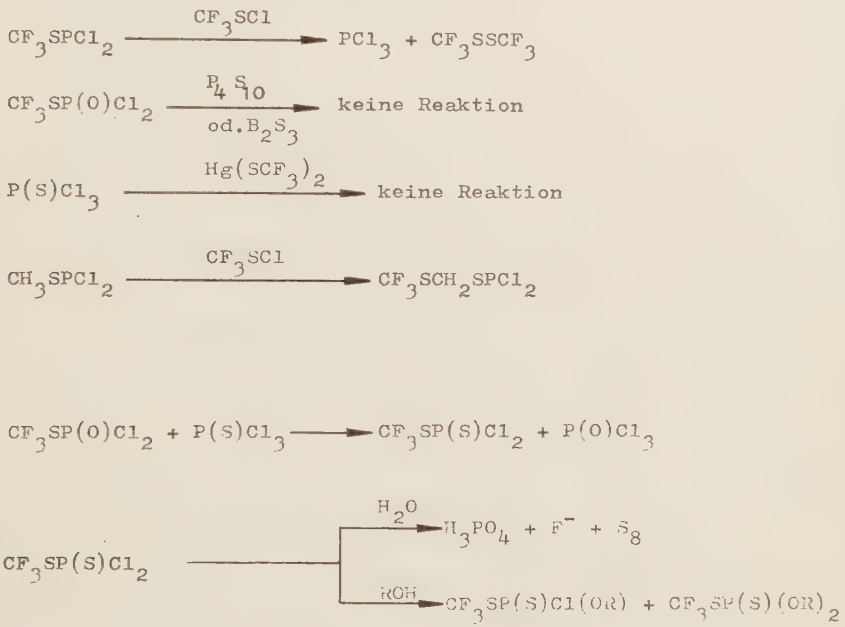


Abb. 24

Darstellung und Reaktionen von $CF_3SP(S)Cl_2$



Darstellung von $CF_3SeP(S)Cl_2$

G. Literaturverzeichnis

1) A. Haas, Perfluororganoverbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 1, 118 ff, Gmelins Handbuch der Anorg.Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd.9, Verlag Chemie, Weinheim 1973

2) A. Haas, Perfluororganoverbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 3, 1 ff, Gmelins Handbuch der Anorg.Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd.12, Verlag Chemie, Weinheim 1975

3) H.J. Emeléus, S.N. Nabi, J.Chem. Soc., 1960, 1103

4) H.J. Emeléus, H.Pugh, J.Chem.Soc., 1960, 1108

5) H.J. Emeléus, K.J. Packer, N.Welcman, J.Chem.Soc., 1962, 2529

6) I.B. Mishra, A.B. Burg, Inorg.Chem., 11, 664 (1972)

7) G.H. Sprenger, J.M. Shreeve, J. Fluorine Chem., 4, 201 (1974)

8) A. Haas, D.Rafiy-Heidarlu, D. Winkler, Chemiker Ztg., 99, 331 (1975)

9) Y.O. El Nigumi, H.J. Emeléus, J.inorg.nucl.chem., 32, 3231 (1970)

10) D. Winkler, Dissertation, Ruhruniversität Bochum 1978

11) A. Haas, D. Winkler, Z.anorg.allg.Chem., 468, 68 (1980)

12) A. Haas, A. Lopusiński, Chem.Ber., 114, 3176 (1981)

13) A.E. Arduzov, J. Russ.Phys.Chem.Soc., 42, 549 (1910)

14) A.K. Bhattacharya, G.Thyagarajan, Chem.Rev., 1981 81, 415

15) D.C. Morrison, J. Amer.Chem.Soc., 77, 181 (1955)

16) D.C. Morrison, J.Org.Chem., 21, 705 (1956)

17) K.A. Petrov, G.A. Sokolski, B.M. Poles, J.Gen.Chem. USSR, 26, 3765 (1956)

18) F.Asinger, M. Thiel, W. Schäfer, Liebigs Ann. Chem., 637, 146 (1960)

19) J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Skowronska, Chem. Ind. (London), 1962, 1053

20) G. Hilgetag, H. Teichmann, Chem.Ber., 96, 1465 (1963)

21) N.S. Rylyakova, Yu. A. Kondratev, S.Z. Ivin, J.Gen. Chem. USSR, 27, 451 (1967)

22) K. Pilgram, F. Korte, Tetrahedron, 21, 1999 (1965)

23) E.G. Kataev, T.G. Mannfov, K.J. Kostina. J.Gen. Chem. USSR, 37, 1953 (1967)

24) B.M. Gladshtim, B.L. Zakharov, M.M. Sosina, A.A. Spitsyin, J.Gen.Chem. USSR, 40, 1236 (1970)

25) A. Skowronska, J. Mikolajczak, J. Michalski, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1975, 791

26) M. Mikolajczyk, J. Krzywanski, J.Org.Chem., 42, 190 (1977)

27) A.E. Arbuzov, G.K. Kamai, J.Russ.Phys.Chem.Soc., 61, 2037 (1929); Chem.Abstr.: 24, 5763 (1930)

28) A. Haas, J. Mikolajczak, Chem.Ber., 114, 829 (1981)

29) D. Winkler, Dissertation, Ruhruniversität Bochum 1978, 49

30) D. Winkler, ibid., 5

31) D. Winkler, ibid., 71

32) M. u. P.J. Pizzolato, Inorg.Syn., 4, 63 (1953)

33) A. Michaelis, R. Kaehne, Chem.Ber., 31, 1048 (1898)

34) A.E. Arbuzov, J. Russ.Phys.Chem.Soc., 38, 687 (1906)

35) G. Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds", Wiley, New York, Chapter 7, (1950)

36) R.G. Hervey, E.R. DeSombre "Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. I, M. Grayson, E.J. Griffith, Ed., Interscience, New York, 57, (1964)

37) B.A. Arbuzov, Pure Appl.Chem., 9, 307 (1964)

38) H.G. Henning, G. Hilgetag, Z.Chem., 7, 169 (1967)

39) B.A. Arbuzov, ibid., 14, 41 (1974)

40) A.N. Pudovik, Khim.Primen.Fosfororg.Soedin., Tr. Konf. 4-th 1969, 15; Chem.Abstr., 78 124654w (1973)

41) A.S. Abramov, Khim.Primen.Fosfororg.Soedin. Akad. Nauk SSSR. Tr.Konf. 1st. 71 (1951); Chem.Abstr., 52, 240b (1958)

42) A.S. Abramov, G.Karp, Dokl. Akad. Nauk USSR, 91, 1095, (1953); Chem.Abstr., 48, 9906g (1954)

43) A.S. Abramov, G. Karp, Zh.Obshch.Khim., 24, 1823 (1954); Chem.Abstr., 49, 13887c (1955)

44) A.S. Abramov, A.P. Rekhman, Zh.Obshch.Khim., 26, 163 (1956); Chem.Abstr., 50, 13723h (1956)

45) D. Winkler, Dissertation, Ruhruniversität Bochum 1978, 11

46) N. Müller, P.C. Lauterbar, J. Guldenson, J.Amer. Chem.Soc., 78, 3557 (1956)

47) H. Finegold, Ann.N.Y.Acad.Sci., 70, 875 (1958)

48) R.A.Y. Jones, A.R. Katritzky, Angew.Chem., 74, 60 (1962)

49) A.F. Divinskii, M.J. Kabachnik, V.V. Siderenko, Dokl. Akad.Nauk SSSR, 60, 999 (1948); Chem.Abstr., 43, 560g (1949)

50) W. Gerrad, H.R. Hudson, Org.Phosphorus Compd., 5, 108 (1972)

51) V.D. Akamsin, N.J. Rizpolozhenskii, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim., 493 (1966); Chem.Abstr., 65, 5480 (1966)

52) B.A. Arbuzov, N.J. Rizpolozhenskii, M.A. Zvereva, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otch.Khim.Nauk, 179 (1957); Chem. Abstr., 51, 11237 (1957)

53) E.A. Krasilnikova, A.M. Potapov, A.I. Kazumov, Zh.Obshch.Khim., 38, 609 (1968) Chem.Abstr., 69, 43993 (1968)

54) A.E. Arbuzov, K.V. Nikonorov, Zh.Obshch.Khim., 18, 2008 (1948); Chem.Abstr., 43, 3801i (1949)

55) A.B. Burg, D.K. Kang, J.Amer.Chem.Soc., 92, 1091 (1970)

56) C. Steube, W.M. LeSuer, G.R. Norman, J.Amer.Chem.Soc., 77, 3526 (1955)

57) V.D. Akamsin, N.J. Rizpolozhenskii, Dokl.Akad.Nauk SSR, 168, 807 (1976);Chem.Abstr., 65, 8953 (1966)

58) A. Haas, persönliche Mitteilungen

59) A.F. Hollemann, E.Wiberg, Lehrb.d.Anorg.Chemie 81.-90.Aufl. de Gruyter, Berlin 1976, 440

60) M.L. Tobe, Reaktionsmechanismen der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1976, 21

61) M.L. Tobe, ibid., 22 ff

62) C.H. Langfort, H.B. Gray,"Ligand Substitutions Processes", W.A. Benjamin, New York 1965

63) R.G. Harvey, E.R. Sombre, "The Michaelis-Arbuzov and Related Reactions", Topics in Phosphorus Chemistry, Wiley, New York 1964, Vol. 1, 57 ff

64) M.L. Tobe, ibid., 44

65) J.E. Griffiths, Spectrochim.Acta A 24, 303 (1968)

66) J.E. Griffiths, A.B. Burg, J.Amer.Chem.Soc., 84, 3442 (1962)

67) A.A. Pinkerton, R.G. Cavell, Inorg.Chem., 10, 2720 (1971)

68) F.W. Bennet, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, J.Chem. Soc., 1954, 3598

69) R.N. Haszeldine, J.M. Kidd, J.Chem.Soc., 1955, 3871
J.Chem.Soc., 1953, 3219

70) R.A.Y. Jones, A.R. Katritzky, J.Inorg.Nucl.Chem., 15, 193 (1960)

71) M.M. Crutchfield, C.F. Callis, R.R. Irani, G.C. Roth, Inorg.Chem., 1, 813 (1962)

72) siehe Lit. 48).

73) G.M. Bruch, Monsanto Company, St. Louis, Missouri, unveröffentlichte Ergebnisse

74) siehe Lit. 70).

75) R.R. Holmes, J.Chem.Educ., 40, 125 (1963)

76) F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorg.Chemie, Wiley + Sons, New York, Verlag Chemie, 1974. 392

77) E.F. Mooney, Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Akademic Press, Volume 5B

78) L.C.D. Groenweghe, L.A. Maier, K. Moedritzer, J. Phys.Chem., 66, 901 (1962)

79) M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, J.H. Letcher, V.Mark, J.R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemisty Volume 5, Wiley + Sons, New York 1967

80) A.J. Downs, J.Chem.Soc., 1962, 4361

81) W.J. Middelton, E.G. Howard, W.H. Sharkey, J.Org.Chem., 30, 1375 (1965)

82) A.F. Isbell. U.S.Dept.Com.. Office Tech. Serv. A.D. 266,675, 1961 9

83) Charles Monard, Fr.1,282.501, Mar.8, 1962 Appl. June 14, 1950

84) A.V. Fokin, Yu.N. Studnev, A.A. Shladnev, Zh.Obshsh.Khim., 33 (10) 366 (1963)

85) A. Babbington, R.V. Ley, J.Chem.Soc.C, Org. 1966 (6) 1410

86) V.G. Pesin, J.G. Vitenberg, Zh.Obshsh.Khim., 26 (7), 1268 (1966)

87) V.V. Sheluchenko, M.A. Landau, S.S. Dubov A.A. Neimysheva, I.L. Knunyants, Dokl. Akad.Nauk 1967, 177, 376, Dokl. Chemistry, 1967, 177, 1050

88) A.A. Neimysheva, I.L. Knunyants, Reakst. Sposonost. Org.Soedin Tartu Gos.Univ. 1968, 5, 127

89) A.A. Neimysheva, I.L. Knunyants, Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R. 1967, 177, 856, Dokl. Chem. 1967, 177, 1123

90) Loskadkin, Markov, Polokhin, Neimysheva, Makleyaev, Knunyants, Zh.Obshsh.Khim 36 (6), 1105, (1966)

91) M.F. Sartori, Chem.Rev. 48, 225 (1951)

92) A.B. Kilby, Research 2, II, 418 (1949)

93) E.C. Webb, "The Reaction of Fluorphosphonates with Esterases", Biochemical Society Symposia, No.2 p.50. Cambridge Unversity Press 1948

94) K. Gordon, "Information on Poison Gas Manufacture in Germany", Report No. 2, Office of the Publication Board, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C. (1945)

95) U.S. Strategic Bombing Survey: "Powder, Explosives, Special Rockets and Jet Propellants, War Gas and Smoke Acid", Ministerial report No. 1, Exhibit CD, Oil Division (1947)

96) B.C. Saunders, A. Todd, Some aspects of the chemistry and toxic actions of organic compounds containing Phosphorus and Fluorine, Unversity Press, Cambridge 1957

97) D.F. Heath, Organophosphorus Poisons, Pergamon Press, Oxford 1961

98) B.I. Tetel'Baum, V.V.Sheluchenko, S.S. Dubov, G.I. Drozd, S.Z. Join, Zh.Vses.Khim.Obshchchest. 1967, 12, 351

99) R. Greenhalgh, M.A. Weinberger, Canad.J.Chem. 1967, 45, 495

100) R.V. Jardine, L.R. Provost, A.S. Hansen, Private Comm. Feb. 1969

101) B.C. Saunders, G.J. Stacey, J.Chem.Soc., London, 1948, Part I, 695

102) R.N. Hazeldine, J.M. Kidd, J.Chem.Soc., 1955, 3871

103) S.N. Nabi, N. Sheppard, Chem.Soc., 1959, 3439

104) A.J. Downes, E.A.V. Ebsworth, J.Chem.Soc., 1960, 3516

105) W. Klug, Dissertation, Göttingen 1968,

106) Chiyomaru, Isao, Suyiyama, Hiromari, Sato, Hideo Japan 7328,430 (Cl. 007f, A0 lu) 1 Sept. 1973 Appl. 7085, 917 02 Oct. 1970, 9

107) R.N. Hazeldine, J.M. Kidd, J.Chem.Soc., 1953, 3219

108) J. Hahne, Dissertation, Bochum 1980,

109) H. Schiff, Liebigs Ann.Chem., 101, 299 (1857)

110) J.H. Gladstom, J.Chem.Soc., 22, 1869

111) R. Klement, O. Koch, Chem.Ber., 87, 333 (1954)

112) M. Goering, K. Niedenzu, Chem.Ber., 89, 1768 (1956)

113) K. Clasius, H. Haimerl, Z.Physik.Chem., B 51, 347 (1942)

114) J.E. Griffiths, Spectrochim.Acta, A 24, 303 (1968)

115) M.M. Crutchfield, M. Cullis, J.R. Van Wazer, Inorg. Chem., 3, 2180 (1964)

116) S. Dorn, P. Eggenberg, M.R.Z. Gerstenberger, A. Haas, U. Niemann, P. Zobrist, Helv.Chim.Acta, Vol. 62, Fasc. 5, 1442 (1979)

117) A. Haas, M.E. Peach, P. Schott, Angew. Chem., 77, 458 (1965)

118) A. Haas, P. Schott, Chem.Ber., 101, 3407 (1968)

119) J. Hahne, Dissertation Bochum 1980, 40

120) M.E. Peach, Can.J.Chem., 45, 429 (1967)

121) C. Stielre, H.P. Lankelma, J.Am.Chem.Soc., 78, 976 (1956)

122) T.E. Thorpe, A.E. Tutton, J.Chem.Soc., 59, 1019 (1891) Chem.N., 64, 304 (1891)

123) A.B. Burg, M.K. Ross, J.Am.Soc., 65, 1637 (1943)

124) G. Gustavson, Ber., 4, 975 (1871)
G. Gustavson, Z.Chem., 7, 417 (1871)

125) G. Oddo, M. Tealdi, Gazz., 33, 427 (1903)

126) T.C. Waddington, F. Klauberg, J.Chem.Soc., 1960, 2332

127) R.R. Holmes, J.Inorg.Nuclear Chem., 12, 266 (1966)

128) W. Casselmann, Liebigs Ann.Chem., 91, 241 (1854) 98, 213 (1856)

129) W.L. Groeneveld, A.P. Zuur, Recueil Trav.Chim. Pays-Bas, 76, 950 (1957)

130) V. Gutmann, Z.Anorg.Chem., 269, 279 (1952)

131) M. Agersman, L.H. Anderson, I.Lindquist, M.Zackrisson, Acta Chem.Scand., 12, 477 (1958)

132) P.O. Kinell, I. Lindquist, M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 13, 1159 (1959)

133) G. Leman, G. Tridot, Bull.Soc.Chim.France, 1959, 565

134) I. Lindquist, C.I. Branden, Ac.Chim.Oc., 12, 134 (1958)

135) H.J. Emeléus, R.N. Hazeldine, R.C. Peach, J.Chem.Soc., 1955, 563

136) A.F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch d. Anorg.Chemie, 81.-90. Aufl., de Gruyter, Berlin 1976, 462

136a) K. Gosling, A.B. Burg, J.Am.Chem.Soc., 90, 2011 (1968)

137) Houben, Weyl, Methoden d. Org.Chemie, 12/2, 83

138) N. Fritzowsky, A. Lutz, J. Goubeau, Z.anorg.allg. Chem., 386, 67 (1971)

139) L. Henry, Ber.dtsch.chem.Ges., 2, 638 (1896)

140) C. Carrara, I. Zoppecari, Gazz.Chim.ital., 2b, 490 (1896)

141) R.N. Hazeldine, J.M. Kidd, J.Chem.Soc., 1955, 2901

142) H. Ganze, M. Meisel, Z.Naturforsch., 18b, 662 (1963)

143) A. Haas, Perfluororganoverb.d.Hauptgruppenelemente, Teil 2, S. 185 ff, Gmelins Handbuch d.Anorg.Chemie, Ergänzungswerk z. 8.Auflage, Bd. 9, Verlag Chemie 1973

144) J.W. Dale, H.J. Emeléus, R.N. Hazeldine, J.Chem.Soc., 1958, 2939

145) H.J. Emeléus, N. Welcman, J.Chem.Soc., 1963, 1268

146) N. Welcman, H. Regev, J.Chem.Soc. 1965, 7511

147) E. Kostina, M.L.N. Reddy, D.S.Urch, A.G. Massey, J.Organomet.Chem. 15, 383 (1968)

148) M.L.N. Reddy, M.R. Wiles, A.G. Massey, Nature 217, 740 (1968)

149) N.N. Yarovenko, V.N. Shemania, G.B. Gazieva, Zh.Obshch.Khim, 29, 942 (1959)

150) H. Günzler, H. Böck, IR-Spektroskopie, Verlag Chemie Weinheim 1975

151) G.R.A. Brandt, H.J. Emeléus, R.N. Hazeldine, J.Chem.Soc. 1952, 2549

152) S.N. Nabi, N. Sheppard, J.Chem.Soc. 1959, 3439

153) L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London 2nd Edition, 1958, 311

154) L.C. Thomas, R.A. Chittenden, Sprectrochim. Acta 1964, Vol.20, 467

155) L.C. Thomas, R.A. Chittenden, Spectrochim. Acta 1964, Vol. 20, 489

156) J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson, J.Am.Chem.Soc. 76, 5185 (1954)

157) siehe 154), Seite 484

158) W. Gombler, Z.Anorg.Chem. 439, 207 (1978)

159) siehe 1), Seite 94

160) siehe 1), Seite 202

161) D. Winkler, Dissertation, Bochum 1978, Seite 41

162) H. Kienitz, Massenspektrometrie, Verlag Chemie Weinheim 19

163) J. Seibel, Massenspektrometrie, Akad.Verlags-Ges. Frankfurt/Main 1974

164) A. Haas, P. Schott, Chem.Ber. 101, 3407 (1968)

165) A. Haas, R. Lorenz, Chem.Ber. 105, 273 (1972)

166) A. Haas, R. Lorenz, Chem.Ber. 105, 3161 (1972)

167) D.F. Shriver, "The Manipulation of Airsensitive Compounds", Mc Graw-Hill, London 1969

168) T. Houben, J. Weyl, "Methoden der Organischen Chemie" Herausgeber E. Müller, Thieme-Verlag, Stuttgart 1959, Bd. I/2, Seite 765

169) E. Fluck, "NMR-Resonanz in der Anorg.Chemie", Springer-Verlag, Berlin 1963

170) V. Wazer, J.Am.Soc. 78, 5715 (1956)

171) K. Moedritzer, L. Maier, L.C.D. Groenweghe, J.Chem.Eng. Data 7, 307 (1962)

172) L.C.D. Groenweghe, L. Maier, K. Moedritzer, J.Phys.Chem. 66, 901 (1962)

173) A.Y. Jones, A.R. Katritzky, Angew.Chem.Intern.Ed. Engl.1, 32 (1962)

174) N.L. Nielsen, J.V. Pustinger, J. Strobel, J.Chem.Eng.Data 9, 167 (1964)

175) E.F. Mooney, Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Volume 5B, Acadamic Press

176) C.W. Tullock, D.D. Coffman, J.Org.Chem. 25, 2016 (1960)

177) E.H. Man, D.D. Coffman, E.L. Muetterties, J.Am.Chem.Soc. 81, 3575 (1959)

178) R. Lorenz, Dissertation, Bochum 1972

179) J. Hahne, Dissertation, Bochum 1980, Seite 74

180) R. Lorenz, Dipl.-Arbeit, Göttingen 1969

181) A. Haas, M.E. Peach, P. Schott, Angew.Chem. 77, 456 (1965)

182) A. Haas, P. Schott, Chem.Ber. 101, 967 (1968)

183) Beilsteins Handbuch d. Org.Chemie (F. Richter) E III 1, 1212, Springer-Verlag 1958, vierte Auflage; (H.G.Boit), E IV 1, 1273, Springer-Verlag 1973, vierte Auflage

184) H.J. Emeléus, R.N. Hazeldine, Science 117, 311 (1953)

185) J.W. Dale, H.J. Emeléus, R.N. Hazeldine, J.Chem.Soc. 1958, 2939

Lebenslauf

des	Wolfgang Kortmann
geboren am	04.04.1952
in	Witten
wohnhaft	Bebbelsdorf 26, 5810 Witten
Eltern	kaufm. Angestellter Karl Kortmann und Frau Anneliese Kortmann, geb. Müller
Schulbesuch	1958 - 1962 Volksschule 1962 - 1971 Städt. Gymnasium Witten-Ruhr
Prüfung	24.5.1971 Abitur am mathem.-naturw. Zweig
Studium	Beginn WS 1971/72 im Fach Chemie an der Ruhr-Universität Bochum April 1975 Vordiplom September 1978 Diplom April 1979 Beginn der Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum Seit April 1979 Beschäftigung als wiss.Hilfskraft an der Ruhr-Universität Bochum

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen